ÜBER

DAS TETRAPHENYLAETHAN

UND ÜBER DIE

EINWIRKUNG DES CHLORALUMINIUMS

AUF PHENYLHALTIGE DERIVATE

CHLORIRTER ODER BROMIRTER AETHANE.

INAUGURAL-DISSERTATION

BEHUFS ERLANUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

DER

PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FRFIBURG IN BADEN

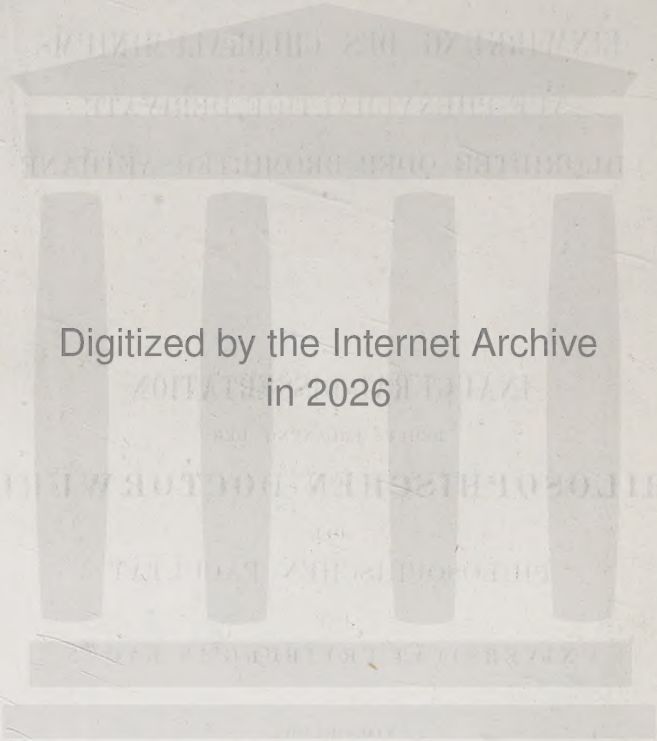
VORGELEGT

VON

JOSEPH KLEIN

AUS BONN.

1884.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0064

Nachfolgende Dissertation wurde in dem chemischen Institute der Universität Bonn, welches unter Leitung des Herrn Geh. Regierungs-Raths Professor Dr. Aug. Kekulé steht, auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Anschütz angefertigt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, den genannten Herren, meinen hochverehrten Lehrern, für ihre jederzeit freundliche Unterstützung bei Anfertigung dieser Arbeit meinen innigsten Dank auszusprechen.

Ebenso fühle ich mich zu Dank verpflichtet dem Herrn Dr. Hintze in Bonn für die freundliche Ausführung der krystallographischen Untersuchungen.

Diese Dissertation wurde, nachdem sie von mir der philosophischen Fakultät der Universität Freiburg als Promotionsschrift eingereicht war, später auch der philosophischen Fakultät in Bonn als Preisschrift vorgelegt und von derselben mit dem Preise gekrönt. Für die Preisschrift wurde der litterarische Theil der Arbeit vermehrt, der experimentelle Theil blieb derselbe.

Die vorliegende Arbeit behandelt eine Reihe von Reactionen, welche mittelst Chloraluminium ausgeführt worden sind und denen als Ausgangsmaterial solche Halogenverbindungen zu Grunde gelegt waren, welche man als phenylhaltige Derivate gechlorter oder gebromter Aethane auffassen kann. Die Veranlassung zum Studium dieser Reactionen war folgende.

Im Laufe des vergangenen Jahres fanden Anschütz und Eltzbacher[1]), dass durch Einwirkung des Chloraluminiums auf Benzol und symmetrisches Tetrabromäthan sich Anthracen, dass sich aber aus unsymmetrischem Tetrabromäthan Tetraphenyläthan[2]) bilde. In Folge dieser eigenthümlichen Reationen warf sich die Frage auf, wie sich wohl Stilbenbromid bei der Aluminiumchloridreaction verhalte, ob sich in diesem Falle ein Tetraphenyläthan bilden würde, welches von jenem aus dem unsymmetrischen Tetrabromäthan verschieden, oder welches mit demselben identisch sei. Zunächst musste man allerdings erwarten, dass sich ein anderes Tetraphenyläthan auf diese Weise darstellen lassen würde; denn in dem unsymmetrischen Tetrabromäthan waren von vornherein schon die Bedingungen für die Bildung eines unsymmetrischen Tetraphenyläthans gegeben, während in dem Stilbenbromid die Bedingungen für die Bildung eines symmetrischen Tetraphe-

1) Berl. Ber. (1883) **16,** 623.
2) Berl. Ber. (1883) **16,** 1435.

nyläthans augenscheinlich liegen mussten. Verlief daher die Reaction so, wie man es erwarten sollte, entstanden also zwei verschiedene Tetraphenyläthane, so war auch für jedes von beiden die Constitution erwiesen; das eine war dann symmetrisch und das andere unsymmetrisch, und es wäre nur noch darauf angekommen, durch krystallographische Beobachtungen Vergleiche mit denjenigen Kohlenwasserstoffen anzustellen, welche man nach den verschiedensten Bereitungsweisen erhalten und kurzweg als Tetraphenyläthan bezeichnet hatte. Verlief aber die Reaction nicht so, entstand vielmehr ein und dasselbe Tetraphenyläthan, dann war allerdings die Constitution durchaus nicht bewiesen. Denn bei beiden Reactionen konnten dann solche Atomverschiebungen eingetreten sein, wie sie von Kekulé und Schrötter[1]) am Normalpropylbromid beobachtet waren, welches unter dem Einflusse des Chloraluminiums sich zu Isopropylbromid umlagert. Denselben Dienst, welchen das Stilbenbromid leisten konnte, durfte man ferner auch aus gewissen Gründen, welche ich an einer späteren Stelle noch ausführlicher anführen werde, vom Tolandibromid erwarten. Weil aber der Verlauf jener beiden Reactionen, sowohl derjenigen mit dem Stilbenbromid, wie derjenigen mit dem Tolandibromid ein solcher war, dass durch dieselben der Lösung der gestellten Fragen nicht näher getreten werden konnte, so wurde versucht, auf anderen Wegen die Constitutionsfrage des Tetraphenyläthans zu lösen. Da somit die verschiedenen neuen Bildungsweisen und die Constitutionsfrage des Tetraphenyläthans schon an und für sich ein abgeschlossenes Kapitel ausmachen, so werde ich der besseren Uebersicht wegen, diese Abhandlung in zwei Theile eintheilen, von welchen der erste Theil nur das Tetraphenyläthan betrifft; in dem zweiten Theile werde ich von den übrigen Reactionen des Aluminiumchlorids, die ich untersucht habe, reden, welche mit denjenigen des ersten Theiles das Gemeinsame haben, dass auch ihnen, wie ich bereits betont habe, ebenfalls als Ausgangsmaterial phenylhaltige Derivate chlorirter oder bromirter Aethane

1) Berl. Ber. (1879) **12**, 2279.

zu Grunde liegen. Ehe ich indess auf jene neuen Bildungsweisen höherer aromatischer Kohlenwasserstoffe eingehe, möge mir gestattet sein, die Reaction des Chloraluminiums auf aromatische Kohlenwasserstoffe und Halogenverbindungen mit anderen Reactionen vergleichend zu besprechen. Daran anschliessend werde ich im ersten Theile meiner Arbeit einen kurzen historischen Ueberblick über das Tetraphenyläthan geben als nothwendige Einleitung zu meinem späteren Identitätsnachweise jener Kohlenwasserstoffe, welche nach den verschiedensten Reactionen erhalten und als Tetraphenyläthan beschrieben worden sind.

Ueber die Synthese aromatischer Verbindungen mittelst Chloraluminium und ähnlich wirkender Agentien.

Die ersten Mittheilungen über die Einwirkung des Chloraluminiums auf Gemische von organischen Halogenverbindungen und aromatischen Kohlenwasserstoffen rühren von Friedel und Crafts[1]) her. Diese beiden Chemiker liessen zunächst fein zertheiltes Aluminiummetall auf organische Chlorverbindungen einwirken, wobei unter Abspaltung von Salzsäure hochmoleculare Verbindungen entstanden. Es stellte sich nunmehr heraus, dass dieser Prozess allein auf der Bildung von Aluminiumchlorid beruhe, und dass die Reaction besser verlaufe, wenn statt Aluminiummetall das Chlorid desselben angewendet werde. Friedel und Crafts operirten zunächst mit organischen Chloriden allein, erst nahher wurde unter Zusatz von Benzol oder anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen zu den Chlorverbindungen gearbeitet. So enstand unter dem Einfluss von Chloraluminium aus Amylchlorid und Benzol das Amylbenzol, aus Aethyljodid und Benzol das Aethylbenzol, aus Chloroform und Benzol das Triphenylmethan. Alsbald dehnten Friedel und Crafts ihre Reaction auch auf sauerstoffhaltige Chloride aus, auf Benzoylchlorid, Acetylchlorid, Phtalylchlorid und in Gemeinschaft mit E. Ador auf Phosgengas. Betrachten wir nun das Phosgengas als Kohlensäure CO^3H^2,

1) Compt. rend. Bd. (1877) **84**, 1392 und 1450.

in welcher die beiden Hydroxylgruppen durch zwei Chloratome ersetzt sind, so finden wir, dass in sehr kurzer Zeit von Friedel, Crafts und Ador mit dem Aluminiumchlorid Versuche bei zwei Kategorien von Chloriden gemacht waren, von welchen die eine Kategorie diejenigen Chloride umfasst, deren einer Generator ein Alkoholradikal ist, während die andere Kategorie als zweiten Generator ein Säureradikal besitzt. Gleichzeitig hatten Friedel und Crafts auch die Einwirkung des Zink-, Eisen-, Magnesium-, Kobalt- und Kupferchlorids untersucht und hierbei gefunden, dass wohl die Chloride des Zinks und des Eisens das Aluminiumchlorid zu ersetzen im Stande wären, nicht aber die Chloride des Magnesiums, Kobalts und Kupfers, welche wenigstens innerhalb der Versuchstemperatur wirkungslos waren. Nach allen jenen günstigen Resultaten konnte es natürlicherweise nicht ausbleiben, dass das Chloraluminium als Condensationsmittel auch bei anderen Chemikern bald Aufnahme fand. Vergleicht man aber die verschiedenen Reactionen untereinander, welche gemacht worden sind, so ergiebt sich sofort, dass mit der Aufnahme des Aluminiumchlorids als Condensationsmittel auch die Ansprüche an das Chloraluminium in stetem Wachsen waren; denn es wurden auch schwefelhaltige Chloride einerseits und Naphtalin, Phenole, Nitrokörper und organische Basen anderseits in die Reaction mit aufgenommen, so dass Baeyer die Wirkung des Chloraluminiums mit dem Märchen von der Wünschelruthe vergleichen konnte. Der immerhin etwas systematisch eingeschlagene Weg von Friedel nnd Crafts war einmal verlassen. Wie dem aber auch sei, jedenfalls war in dem Chloraluminium der Chemie ein neues Mittel zur Synthese organischer Körper geboten worden, von dem sich voraussehen liess, dass dasselbe die meisten anderen an Wirksamkeit übertraf.

Greifen wir zurück auf die Entstehung der Aluminiumchloridreaction selber. Die Anwendung des fein zertheilten Aluminiums war keineswegs der erste Fall der Anwendung eines Metalls zur Enthalogenisirung organischer Verbindungen. Im Laufe der letzten 25 Jahre, seitdem Frankland zum ersten Male die Metalle für derartige Zwecke ange-

wendet hatte, treten uns solche Fälle in grosser Menge entgegen. Vor allen anderen aber sind es einige Beobachtungen von Zincke und von Grucarevic und Merz, welche den unmittelbaren Uebergang von jenen Frankland'schen Synthesen, wenn ich unter diesem Namen auch ähnliche andere Synthesen mit einbegreifen darf, zu der Friedel-Crafts'schen Chloraluminiumreaction vermitteln. Zincke[1]) hatte nämlich gelegentlich des Versuchs der Darstellung der Phenylpropionsäure aus Benzylchlorid und Monochloressigsäure durch Enthalogenisirung mit Kupfer und Silber gefunden, dass die beiden Metalle schon allein auf Benzylchlorid reagiren unter reichlicher Entwickelung von Salzsäuregas und unter Bildung eines amorphen farblosen Harzes. Als er dann später auf Benzylchlorid, welches mit dem doppelten Volum eines Gemisches von Toluol und Xylol verdünnt war, zur Erlangung eventuell günstigerer Resultate Kupferpulver einwirken liess, wobei ebenfalls Salzsäure sich entwickelte, entstanden zwei neue Kohlenwasserstoffe. Erst nach längerer Zeit theilte Zincke mit[2]), dass der als Verdünnungsmittel angewendete aromatische Kohlenwasserstoff bei der obigen Reaction mit theilgenommen habe, und dass es jedesmal so geschehe, auch wenn man andere Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Aethylbenzol, Cymol anwende. Zincke machte dazu noch die Beobachtung, dass Zinkstaub und reducirtes Eisen auf derartige Mischungen einer Halogenverbindung mit einem Benzolkohlenwasserstoffe energischer einwirke, indem die Reactionstemperatur weit niedriger liege als bei Anwendung von Kupfer. Diese merkwürdige Beobachtung vervollständigte Zincke noch durch die Mittheilung, dass, wenn die Salzsäureentwickelung einmal im Gange sei, man das Zink entfernen könne, ohne dass die Reaction dadurch eingehalten würde. Einige Zeit später wurden auch von Grucarevic und Merz solche Condensationsversuche mit Zinkstaub bei sauerstoffhaltigen Chloriden, wie Benzoylchlorid, zur Erlangung aromatischer Ketone mit Erfolg ausge-

1) Berl. Ber. (1869) **2**, 737.
2) Berl. Ber. (1878) **4**, 298.

führt. Das Princip aber, auf dem die Reaction des Zinkstaubs beruht, war sowohl Zincke wie Grucarevic und Merz unbekannt geblieben, bis es von Friedel und Crafts in ihren Untersuchungen klargelegt wurde. Somit führt die Chloraluminiumreaction durch Vermittelung der von Zincke aufgefundenen Reaction auf jene Methoden zurück, welche zuerst von Frankland zur Darstellung von Kohlenwasserstoffen der Fettreihe angewendet und in seiner Abhandlung im Jahre 1849 in den Annalen der Chemie (Bd. 71): „Ueber die Isolirung der organischen Radicale“ näher beschrieben worden sind.

Fragt man sich nun, worauf die Wirkungsweise des Chloraluminiums, also die Condensation unter Salzsäureentwickelung, beruhe, so kann eine solche Frage nach den bisherigen Kenntnissen noch nicht beantwortet werden. Friedel und Crafts stellen in den erwähnten Abhandlungen die Hypothese auf, dass die Reaction in zwei Phasen verlaufe, indem in der ersten Phase sich eine organische Aluminiumverbindung und Salzsäure bildet:

$$C_6H_6 + Al_2Cl_6 = HCl + Al_2Cl_5 . C_6H_5;$$

in der zweiten Phase setzt sich dann die Aluminiumverbindung mit dem angewendeten betreffenden Chlorid, um unter Bildung eines neuen Kohlenwasserstoffs und unter Rückbildung von Chloraluminium:

$$Al_2Cl_5 . C_6H_5 + RCl = Al_2Cl_6 + C_6H_5 . R,$$

wobei R ein einwerthiges Radial wie CH_3, C_2H_5 etc. bedeutet. Wenn nun zwar derartige intermediäre Aluminiumverbindungen organischer Art noch nicht aufgefunden waren, so konnte eine solche Anschauung für jene Zeit, wo dieselbe von Friedel und Crafts ausgesprochen wurde, schon genügen, da die damals studirten Reactionen wenigstens so glatt verliefen, dass an die Stelle jedes Chloratoms des angewendeten Chlorids ein aromatischer Rest trat. Dass im Allgemeinen die Aluminiumchloridreaction doch einen ganz anderen Verlauf haben muss, als in der obigen einfachen Gleichung ausgedrückt ist, wird man mit Sicherheit annehmen müssen, da eine Reihe von Beobachtungen in jener Gleichung ihren Ausdruck nicht finden können. Ich meine unter diesen Beobachtungen die, dass bei der Ein-

wirkung von Chloraluminium auf Chloroform und Benzol sich neben Triphenylmethan auch Diphenylmethan bildet; dass die Einwirkung auf ungesättigte Halogenverbindungen und Benzol eine verschiedene ist, indem das Endprodukt entweder eine gesättigte (symmetrisches Dibromäthylen liefert Dibenzyl und nicht Stilben) oder eine ungesättigte Kohlenstoffverbindung ist (unsymmetrisches Dibromäthylen liefert Diphenyläthylen und nicht Diphenyläthan); dass sich ferner bei der Triphenylmethanbereitung nach Friedel und Crafts[1]) Anthracen bildet und dass endlich ganz genau entgegengesetzt ich bei der Einwirkung von Chloraluminium auf Stilbenbromid und Benzol unter den Nebenprodukten Triphenylmethan gefunden habe. Aus allen diesen Thatsachen geht hervor, dass der Verlauf einer Aluminiumchloridreaction nicht allein abhängig ist von der Natur des angewendeten Chlorids oder des Kohlenwasserstoffs, sondern auch von der Energie des Chloraluminiums selber, welche durch dessen Quantität und die Temperatur, bei der die Reaction verläuft mit bedingt wird, sowie von den Mengenverhältnissen der Halogenverbindungen zum Kohlenwasserstoff.

Erster Theil.

Ueber neue Bildungsweisen des Tetraphenyläthans und seine Constitution.

Die früheren Darstellungsmethoden und Bildungsweisen des Tetraphenyläthans.

Bereits im Jahre 1864 hatte Linnemann[2]) durch Destillation des Bernsteinsäure-Benzhydroläthers oder eines Gemisches von Bernsteinsäure und Benzhydrol einen Kohlenwasserstoff erhalten, welchem er die Formel: $C_{13}H_{10}$ giebt, ohne ihm einen bestimmten Namen beizulegen. Linnemann charakterisirte diesen Kohlenwasserstoff als bei 209—210° schmelzend, in kaltem Weingeist so gut

1) Ann. chim. phys. (1884) [6] **1**, 495.
2) Ann. Ch. (1865) **133**, 24.

wie unlöslich, schwer löslich in kochendem Alkohol und in Aether, leicht löslich in Benzol, aus welchem er in wohlausgebildeten rhombischen Tafeln krystallisirt, welche an der Luft schon nach kurzer Zeit weiss, undurchsichtig und matt werden, endlich mit Pikrinsäure keine Verbindung eingehend. Als nun 12 Jahre später, im Jahre 1877 Zagoumeny[1]) bei der Einwirkung von Zink auf eine Lösung von Diphenylcarbinol in Essigsäure, vermischt mit starker wässeriger Salzsäure, aus der sich bei dieser Reaction abscheidenden Oelschicht Tetraphenyläthan erhielt und diesen Kohlenwasserstoff in allen seinen Eigenschaften identisch fand mit dem von Linnemann dargestellten, war für ihn kein Zweifel, dass der Linnemann'sche Kohlenwasserstoff ebenfalls Tetraphenyläthan sein müsse. Nur den Unterschied seiner und der Linnemann'schen Analysen konnte er sich nicht erklären. Zagoumeny war es vielleicht unbekannt gewesen, dass im Jahre 1875, also ein Jahr vorher, Graebe[2]) durch Reduction des Benzpinakons mit Jodwasserstoffsäure Tetraphenyläthan erhalten hatte, dessen Eigenthümlichkeiten nur in Bezug auf den Schmelzpunkt von denjenigen des Linnemann'schen und Zagoumeny'schen Kohlenwasserstoffes abweichen. Wenigstens stellt Zagoumeny keinen Vergleich mit dem Kohlenwasserstoff von Graebe an. In jener Abhandlung von Zagoumeny bleibt es ebenfalls unberücksichtigt, dass schon im Jahre 1873 Staedel[3]) die Mittheilung gemacht hatte, dass er bei der Reduction von Benzophenon mit Zinkstaub drei Kohlenwasserstoffe erhalten habe: das Diphenylmethan, das Tetraphenyläthylen und einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{26}H_{22}$, von welch letzterem er allerdings damals glaubte, annehmen zu müssen, dass ihm die Structur $C_6H_5 . CH_2 . C_6H_4 . C_6H_4 . CH_2 . C_6H_5$ zukomme. Einen Vergleich zwischen den Kohlenwasserstoffen von Linnemann, Zagoumeny, Graebe und dem Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{22}$ von Staedel führte alsdann im Jahre

1) Ann. Ch. (1877) **184**, 176.
2) Berl. Ber. (1875) **8**, 1055.
3) Berl. Ber. (1873) **6**, 1401.

1876 Staedel[1]) selbst durch, indem er den Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{22}$ indentificirte mit den Kohlenwasserstoffen von Zagoumeny und Graebe direkt, mit dem von Linnemann aber nur auf die bestimmten Behauptungen Zagoumeny's hin. Denn die Bildung von Tetraphenyläthylen aus Bernsteinsäure-Benzhydroläther sei besser verständlich, als die von Tetraphenyläthan; Linnemann's Analysen passten besser auf die Formel $C_{26}H_{20}$ als auf die Formel $C_{26}H_{22}$, und es sei leicht, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzhydrat Tetraphenyläthylen zu erhalten. Seitdem ist der Linnemann'sche Kohlenwasserstoff bald für Tetraphenyläthan, bald für das um zwei Wasserstoffatome ärmere Tetraphenyläthylen angesehen worden.

So lange war die Frage nach der Constitution des Tetraphenyläthans ganz unberücksichtigt geblieben, bis im Jahre 1878 Thoerner und Zincke[2]) durch Reduction von β-Benzpinakolin mit Jodwasserstoffsäure ebenfalls Tetraphenyläthan erhielten, welches sie für identisch erklärten, mit dem Tetraphenyläthan von Linnemann, Graebe, Zagoumeny uud Staedel. Da aber dieses Tetraphenyläthan aus dem β-Benzpinakolin gewonnen war, so glaubten Thoerner und Zincke, dass demselben unsymmetrische Structur zukomme, und belegten es deshalb auch mit dem synonymen Namen Triphenylbenzylmethan. Einen Unterschied mit dem Linnemann'schen Kohlenwasserstoff nahmen Thoerner und Zincke deswegen schon nicht an, weil das im Jahre 1870 von Behr[3]) dargestellte Tetraphenyläthylen ganz andere Eigenschaften zeige. In demselben Jahre, in welchem die Abhandlung von Thoerner und Zincke erschien, giebt Engler[4]) noch zwei neue Darstellungsmethoden des Tetraphenyläthans an: a) aus dem pinakonartigen Sulfid des Benzophenons durch Kochen einer alkoholischen Lösung desselben mit Kupferpulver, und b) aus dem Chlorid des Benzophenons $(C_6H_5)_2CHCl$ durch

1) Berl. Ber. (1876) **9,** 562; Ann. Ch. (1878) **194,** 312.
2) Berl. Ber. (1878) **11,** 68.
3) Berl. Ber. (1870) **3,** 752.
4) Berl. Ber. (1877) **11,** 926.

Kochen einer Lösung desselben in Benzol mit Natrium. Ausführliches über diese Darstellungsmethoden findet sich ausser in der erwähnten Abhandlung in den Berliner Berichten in zwei Inaugural-Dissertationen, welche einige Jahre früher von Wachsmann und von Goldmann der philosophischen Facultät der Universität zu Halle vorgelegt worden sind. Auch diese Kohlenwasserstoffe werden von Engler für identisch befunden mit allen früher erwähnten anderen mit Ausnahme desjenigen von Linnemann, welchen er überhaupt nicht erwähnt. Engler spricht sich über die Constitution des Tetraphenyläthans ebenfalls aus, aber in entgegengesetztem Sinne von Thoerner und Zincke; denn er meint, dass bei der Reduction des β-Benzpinakolins mit Jodwasserstoffsäure auch eine Atomumlagerung eingetreten sein könne, da die Bildung des Tetraphenyläthans aus Benzhydrolchlorid mit Natrium doch für symmetrische Struktur des Kohlenwasserstoffs spreche.

Aus dem Jahre 1880 datirt eine Beobachtung von Friedel und Balsohn[1]), welche gelegentlich der Darstellung des Dibromdiphenylmethans aus Diphenylmethan und Brom gefunden haben, dass jenes Bromid beim Destilliren sich zersetze unter Bildung von Tetraphenyläthylen, welches durch Behandeln mit Natrium und Wasser in Tetraphenyläthan vom Schmelzpunkt 204 — 206° überging. Wenn auch Friedel und Balsohn weiter nichts über die Constitution des Tetraphenyläthans sagen, so ergiebt sich aus jener merkwürdigen Beobachtung doch zur Genüge, dass das Tetraphenyläthan aus dem Dibromdiphenylmethan symmetrische Struktur besitzen muss, da wir für das Tetraphenyläthylen keine unsymmetrische Struktur annehmen können. Friedel und Balsohn stellen indess keinen Vergleich ihres Tetraphenyläthans mit denjenigen von Staedel, Engler, Zagoumeny etc. an; es käme also darauf an, diesen Vergleich nachträglich zu machen, und zu versuchen, ob überhaupt das Tetraphenyläthylen, wie es nach der Methode von Behr oder Staedel gewonnen wird, unter dem Einfluss von nascirendem Wasserstoff in Tetraphenyl-

1) Bull. soc. chim. (1880) **33,** 338.

äthan übergeht, welches in allen seinen Beziehungen identisch ist mit demjenigen von Staedel, Zagoumeny, Graebe oder einem Andern.

Folgende neue Darstellungsmethode des Tetraphenyläthans hat ebenfalls im Jahre 1881 Zagoumeny[1]) aufgefunden, die im Grunde nur eine Modification seines früheren Verfahrens der Darstellung dieses Kohlenwasserstoffs aus dem Benzhydrol mit Essigsäure, Salzsäure und Zink ist. Zagoumeny hat dieses Mal fast ganz in derselben Weise den Aether des Diphenylcarbinols behandelt und auch wiederum Tetraphenyläthan erhalten, welches nach seiner Angabe identisch ist mit demjenigen von Thoerner und Zincke aus dem β-Benzpinakolin und demjenigen von Graebe aus dem Benzpinakon.

Kurze Zeit, bevor ich aus dem Stilbenbromid (vergl. die vorliegende Arbeit) mittelst der Chloraluminiumreaction das Tetraphenyläthan dargestellt hatte, war es Anschütz und Eltzbacher (l. c.) gelungen, aus dem unsymmetrischen Tetrabromäthan ebenfalls Tetraphenyläthan zu erhalten, während das symmetrische Tetrabromäthan (l. c.) unerwarteter Weise Anthracen geliefert hatte. Diese eigenthümlichen Reactionen mussten fast als unumstösslicher Beweis für die unsymmetrische Struktur des Tetraphenyläthans angesehen werden, wenn es nicht nachträglich Anschütz und Eltzbacher ein einziges Mal gelungen wäre, auch aus dem symmetrischen Tetrabromäthan eine kleine Menge Tetraphenyläthan zu bekommen. Die Frage nach der Constitution des Tetraphenyläthans hatte daher Anschütz vor der zuletzt erwähnten Beobachtung in der oben citirten Mittheilung in den Berliner Berichten noch zu Gunsten der unsymmetrischen Struktur beantwortet, bis eben jenes einmalige Auftreten des Tetraphenyläthans bei der Behandlung des symmetrischen Tetrabromäthan die Constitutionsfrage jenes Kohlenwasserstoffs wieder unentschiedener machte.

Wirft man nun einen kurzen Rückblick auf die Eigen-

---

1) Berl. Ber. (1881) **14,** 1403.

schaften und die Darstellungsmethoden der im Vorhergehenden aufgezählten Kohlenwasserstoffe, so ergiebt sich, dass in Bezug auf die Eigenschaften wohl alle identisch sein können, dass aber in Bezug auf die Darstellungsmethoden viele Zweifel über die Identität obwalten. Das Gemeinsame aber haben alle Kohlenwasserstoffe, dass die Schmelzpunkte derselben fast gar nicht von einander verschieden sind, und dass in Bezug auf Aussehen, Löslichkeit etc. dasselbe gilt. Die Analogie unter den Schmelzpunkten ist folgende:

Autoren.	Schmelzpunkt.	Bildungsweise
Linnemann	209	Bernsteins. Benzhydroläther,
Zagoumeny	209	Benzhydrol,
Zagoumeny	—	Benzhydroläther,
Graebe	206	Benzpinakon,
Staedel	207	Benzophenon,
Thoerner und Zincke .	205–206	Benzpinakolin β,
Engler	206	Sulfid des Benzophenon,
Friedel und Balsohn . .	204–206	Tetraphenyläthylen,
Engler	205	Benzhydrolchlorid,
Anschütz und Eltzbacher	209	unsym. Tetrabromäthan.

Die theoretischen Möglichkeiten der Darstellung des Tetraphenyläthans mittelst der Chloraluminiumreaction.

Nachdem Eltzbacher bereits mit dem symmetrischen und unsymmetrischen Tetrabromäthan operirt hatte, lassen sich neue Möglichkeiten der Darstellung des Tetraphenyläthans mittelst der Chloraluminiumreaction voraussehen, wenn man von solchen Verbindungen ausgeht, die man als phenylhaltige Derivate gebromter Aethane auffassen kann. Wir dürfen hierbei natürlich nur auf solche Reactionen Rücksicht nehmen, bei denen im günstigen Falle auch ein unmittelbarer Austausch des Halogenatoms gegen den Phe-

nylrest stattfindet. Denn bei den in einem früheren Abschnitt besprochenen Complicationen der Aluminiumchloridreactionen in manchen Fällen kann es ja möglich sein, dass sich z. B. im Verlaufe der Reaction Tetraphenyläthan bildet, während man Pentaphenyläthan oder Triphenyläthan erwarten müsste. Von solchen Fällen, die zwar im Bereiche der Möglichkeit, nicht aber im Bereichn der theoretischen Voraussehung liegen, will ich absehen. Nur eine einzige Reaction wird hierbei eine Ausnahme machen, nämlich die Reaction mit Tolandibromid, welches, obgleich eine ungesättigte Verbindung, doch auch vom theoretischen Standpunkte aus in Folge praktischer Erfahrungen an anderen Körpern in naher Beziehung zum Tetraphenyläthan stehen konnte. Wir dürfen ferner hier ebenfalls keine Rücksicht nehmen auf die Constitutionsfrage des Tetraphenyläthans, da es vorläufig ja ganz gleichgültig sein kann, ob nach der Natur der angewendeten Halogenverbindung ein symmetrisches oder ein unsymmetrisches Tetraphenyläthan resultiren würde. Indem somit das jedesmal anwendbare Material sich von dem Tetrabromäthan ableiten lässt, in welchem ein, zwei oder drei Halogenatome schon im voraus durch Phenylreste ersetzt sind, wird eine Uebersicht über die anwendbaren Halogenverbindungen um so einfacher, wenn einerseits symmetrisches, andererseits unsymmetrisches Tetrabromäthan gleichsam als Typus je einer Reihe von Derivaten an die Spitze gestellt wird. Auf diese Weise classificiren sich die einzelnen Halogenverbindungen, welche für die Darstellung des Tetraphenyläthans in Betracht gezogen werden können, in folgender Weise:

$\begin{array}{l} CHBrBr \\ \vert \\ CHBrBr \end{array}$	$\begin{array}{l} CH_2Br \\ \vert \\ CBrBrBr \end{array}$

a) Bromide mit einer Phenylgruppe:

1) $\begin{array}{l} CHBrC_6H_5 \\ \vert \\ CHBrBr \end{array}$	Dieses Bromid kann man als Additionsprodukt von α-Styrolbromid $C_6H_5 . CH : CHBr$ mit 2 Atomen Brom auffassen; es ist noch nicht dargestellt.	1) $\begin{array}{l} CH_2C_6H_5 \\ \vert \\ CBrBrBr. \end{array}$	Dieses Bromid ist unbekannt.
		2) $\begin{array}{l} CH_2Br \\ \vert \\ CBrBrC_6H_5 \end{array}$	Dieses Bromid ist das β-Bromstyroldibromid und wird durch Behandeln von β-Bromstyrol mit Brom erhalten.

b) Bromide mit zwei Phenylgruppen:

2) $\begin{array}{l} CHBrC_6H_5 \\ \vert \\ CHBrC_6H_5 \end{array}$	Diese Verbindung ist das Stilbenbromid.	3) $\begin{array}{l} CH_2C_6H_5 \\ \vert \\ CBrBrC_6H_5 \end{array}$	Dieses Bromid steht in demselben Verhältniss zum Phenylbenzylketon, wie das Acetonchlorid $(CH_3)_2CCl_2$ zum Aceton; es ist noch nicht dargestellt.
3) $\begin{array}{l} CH(C_6H_5)_2 \\ \vert \\ CHBrBr \end{array}$	Diese Verbindung steht in demselben Verhältniss zum Aldehyd der Diphenylessigsäure, wie das Benzalbromid zum Benzaldehyd; es ist noch nicht dargestellt.	4) $\begin{array}{l} CH_2Br \\ \vert \\ CBr(C_6H_5)_2 \end{array}$	Dieses Bromid steht in demselben Verhältniss zum Diphenyläthylen, wie das Aethylenbromid zum Aethylen; es ist unbeständig.

c) Bromide mit drei Phenylgruppen; dieselben sind noch unbekannt.

4) $\begin{array}{l} CH(C_6H_5)_2 \\ \vert \\ CHC_6H_5Br \end{array}$		5) $\begin{array}{l} CH_2C_6H_5 \\ \vert \\ CBr(C_6H_5)_2 \end{array}$	
		6) $\begin{array}{l} CHBr \\ \vert \\ C(C_6H_5)_3 \end{array}$	

Aus dieser Zusammenstellung ersieht man, dass es von Monophenyltribromäthanen drei Isomere, von Diphenyldibromäthanen vier Isomere und von Triphenylmonobromäthanen wiederum drei Isomere geben kann. Von den zehn verschiedenen möglichen Halogenverbindungen sind aber nur zwei dargestellt und bekannt, nämlich das Stilbenbromid und das β-Bromstyroldibromid. Ich habe versucht, unter verschiedenen Bedingungen α-Bromstyrol mit Brom zusammenzubringen, ohne das gewünschte α-Bromstyroldibromid isoliren zu können. Was die Triphenylmonobromäthane betrifft, so ist deren Darstellungsweise bis jetzt auch nicht einmal annähernd vorauszusehen, da Triphenyläthane noch nicht dargestellt worden sind.

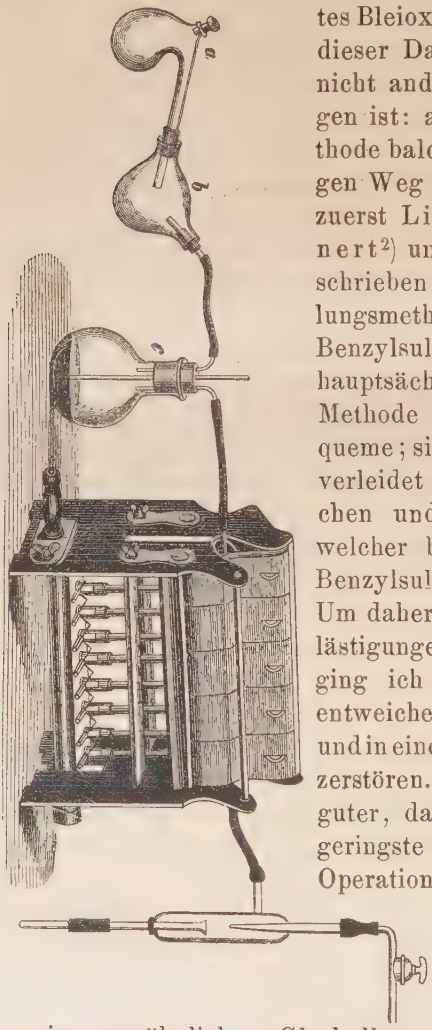
In dem vorigen Jahre veröffentlichte Anschütz[1]) die Beobachtung, dass bei der Einwirkung von Chloraluminium auf Benzol und symmetrisches Dibromäthylen sich Dibenzyl anstatt Stilben gebildet hatte, dass somit im Verlaufe der Reaction aus einem ungesättigten Körper ein gesättigter entstanden war. Da nun in dem Tolandibromid das nächste Analogon des symmetrischen Dibromäthylens gegeben ist — denn man kann das Tolandibromid gleichsam als das symmetrische Dibromäthylen der aromatischen Reihe auffassen — so lag der Gedanke nahe, dass auch das Tolandibromid in der Aluminiumchloridreaction Tetraphenyläthan liefern müsse. Inwieweit sich diese Vermuthung bestätigt hat, werde ich in einem späteren Abschnitte näher darlegen. Im Folgenden wird nun der Reihe nach die Einwirkung des Aluminiumchlorids auf Benzol und Stilbenbromid, Benzol und Tolandibromid, und Benzol und β-Bromstyroldibromid besprochen werden.

Einwirkung des Chloraluminiums auf Benzol und Stilbenbromid.

Bevor ich auf diese Reaction näher eingehe, möchte ich noch einige Bemerkungen über die Darstellung des Stilbens hinzufügen. Vergleicht man die verschiedenen Darstellungsmethoden des Stilbens untereinander, so

1) Berl. Ber. (1883) **16**, 622.

ist von diesen Methoden die verlockendste diejenige, welche von Lorenz[1]) aufgefunden worden ist, und welche darin besteht, Toluoldampf über erhitztes Bleioxyd zu leiten. Allein bei dieser Darstellung erging es mir nicht anders, als es Forst ergangen ist: auch ich habe diese Methode bald verlassen und denjenigen Weg eingeschlagen, welchen zuerst Limpricht und Schwanert[2]) und nachher Forst[3]) beschrieben haben. Jene Darstellungsmethode beruht darauf, dass Benzylsulfid bei der Destillation hauptsächlich Stilben liefert. Diese Methode ist eine zwar sehr bequeme; sie wird aber Jedem bald verleidet durch den unerträglichen und anhaftenden Geruch, welcher bei der Zersetzung des Benzylsulfids durch Hitze auftritt. Um daher diese Methode ohne Belästigungen anwenden zu können, ging ich von der Idee aus, die entweichenden Gase aufzufangen und in einem Verbrennungsofen zu zerstören. Der Erfolg war ein so guter, dass sich auch nicht der geringste Geruch während der Operation bemerklich machte.



In der Retorte a wird das Benzylsulfid erhitzt. Die Flasche c, ein gewöhnlicher Glaskolben, ist mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen versehen, durch dessen eine Bohrung ein rechtwinkelig gebogenes Glasrohr eben

1) Berl. Ber. (1874) **7**, 1096.
2) Ann. Ch. (1868) **145**, 332.
3) Ann. Ch. (1875) **178**, 373.

bis unterhalb des Stopfens in die Flasche hineinragt. Der andere Schenkel dieses Glasrohrs steht mit der Vorlage b in Verbindung. Durch die zweite Bohrung des Gummistopfens der Flasche c geht ebenfalls und in der gleichen Tiefe ein rechtwinkelig gebogenes Glasrohr, dessen anderer Schenkel aber mit einer mit Kaliumbichromat oder Bleioxyd oder einem anderen Oxydationsmittel beschickten und in einem Verbrennungsofen zum Glühen erhitzten Röhre in Verbindung steht. Durch die dritte Bohrung des Gummistopfens geht ein einfaches Glasrohr in der gezeichneten Weise, welches, da in den Kolben c vorher etwas Wasser gegeben wird, soweit in c hineinragt, dass sein tiefster Theil eben unter dem Niveau des Wassers steht. Die in dem Verbrennungsofen erhitzte, mit einem Oxydationsmittel beschickte Röhre steht auf der der Flasche c abgewendeten Seite mit einer Wassersaugpumpe in Verbindung. Wird daher bei der Destillation des Benzylsulfids die Wassersaugpumpe in Thätigkeit gesetzt, so entsteht in Folge der mit der Atmosphäre communicirenden Glasröhre der Flasche c ein permanenter Luftzug. Die riechenden Gase gelangen aus der Vorlage b in c, werden hier in Folge des Luftzuges durch die glühende Röhre im Verbrennungsofen geleitet und daselbst vollständig zerstört. Diese Zerstörung ist eine so vollständige, dass das durch die Saugpumpe getriebene Wasser ganz gelb von ausgeschiedenem Schwefel ist.

Was nun die Einwirkung des Aluminiumchlorids auf das Stilbenbromid und Benzol betrifft, so ist es gerade bei dieser Reaction nothwendig, dass die von mir ermittelten Bedingungen auch genau eingehalten werden. Nimmt man nämlich zuviel Stilbenbromid, ist also die Lösung desselben in Benzol zu concentrirt, so verschmiert alles; macht man umgekehrt die Lösung zu verdünnt, so kann es vorkommen, dass ein Theil des Stilbenbromids gar nicht angegriffen wird. Bei den zahlreichen Versuchen, welche ich anstellte, habe ich schliesslich als das relativ beste Verhältniss gefunden, dass ein Theil Stilbenbromid in 100 Theilen Benzol gelöst werde, und dass alsdann der heissen Lösung nach und nach zwei Theile Aluminiumchlorid zugesetzt werden. Auf diese Weise erhielt ich immer die relativ

beste Ausbeute. Es ist mir sogar einige Male hierbei vorgekommen, dass die Ausbeute fast quantitativ war. Allein niemals war es mir möglich, die Bedingungen zu erkennen, durch welche ich zu quantitativen Ausbeuten gekommen war. Das Reactionsproduct war jedesmal eine mehr oder weniger dunkelbraunrothe, bisweilen grünbraune Flüssigkeit, deren Farbe nach dem Versetzen mit Wasser immer etwas heller wurde. Nachdem dann in dem Scheidetrichter die Benzollösung von dem Wasser getrennt war, wurde das Benzol möglichst weit abdestillirt und der Rückstand eine Nacht hindurch ruhig stehen gelassen. Des anderen Tages hatte sich dann das Tetraphenyläthan krystallinisch in den Schmieren ausgeschieden. Bei den erwähnten quantitativen Ausbeuten war dieses Verfahren natürlich nicht nothwendig, das Benzol liess sich in diesen Fällen vollständig abdestilliren, so dass nur Tetraphenyläthan übrig blieb. Dieses Tetraphenyläthan, wie es nach der angegebenen Methode gewonnen war, hatte nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Benzol und nachher aus Alkohol immer einen leichten Stich in's Graue, d. h. es fehlte die schneeweisse Farbe, welche man von einem absolut reinen Tetraphenyläthan voraussetzen musste und welche auch jedesmal dem Tetraphenyläthan eigen war, welches ich nach der nunmehr folgenden Methode dargestellt hatte.

Bei der jedesmaligen Verschiedenartigkeit in der Ausbeute an Tetraphenyläthan nach dem oben beschriebenen Verfahren war es von vornherein klar, dass sich eine solche Methode niemals als Darstellungsmethode verwerthen lassen könne, dass sie vielmehr nur eine Bildungsweise bleiben müsse. Ich versuchte daher, ob nicht durch Zusatz eines indifferenten Mittels, wie Petroleumäther oder Schwefelkohlenstoff bessere Ausbeute zu erlangen sei. Durch einen solchen Zusatz musste voraussichtlich die Energie der Reaction in zweifacher Weise gemässigt werden, erstens weil der Zusatz als Verdünnungsmittel diente, und zweitens weil die Temperatur niemals die des siedenden Benzols werden konnte. Der Petroleumäther siedet bei 50 bis 60°, der Schwefelkohlenstoff bei 46°. Der letztere, welchen

schon Gustavson[1]) als Verdünnungsmittel bei der Umwandlung von CCl_4 in CJ_4 durch Aluminium und Jod benutzt hatte, schien den grössten Vortheil zu bieten, weil dabei jede Möglichkeit, dass andere Kohlenwasserstoffe, wie sie im Petroleumäther z. B. vorliegen, in eine Nebenreaction eingreifen könnten, ausgeschlossen war. Schon nach dem ersten Versuche, welchen ich mit Schwefelkohlenstoff anstellte, erhielt ich quantitative Ausbeute; quantitativ waren überhaupt später alle diejenigen Ausbeuten an Tetraphenyläthan, welche ich unter Zusatz von Schwefelkohlenstoff als Verdünnungsmittel erhalten hatte. Die genaue Vorschrift zur Darstellung von Tetraphenyläthan aus Stilbenbromid unter Zusatz von Schwefelkohlenstoff ist nun folgende:

7,5 Gramm Stilbenbromid werden in einer Mischung von 450 Gramm Benzol und 300 Gramm Schwefelkohlenstoff in der Wärme gelöst und der warmen, aber nicht siedenden Lösung unter Umschütteln 5 Gramm Aluminiumchlorid nach und nachzugesetzt. Der Kolben, in welchem die Reaction vorgenommen wird, steht mit einem Rückflusskühler in Verbindung. Nach dem Zusatz des Chloraluminiums erhitzt man den Inhalt des Kolbens auf dem Wasserbade zum Sieden, schüttelt mitunter etwas um und lässt das Sieden circa 30 Minuten dauern, alsdann ist die Reaction beendigt. Der grösseren Vorsicht wegen setzt man dann noch circa 2,5 Gramm Chloraluminium hinzu und lässt noch 15 Minuten lang kochen. Nachdem die Flüssigkeit etwas abgekühlt ist, giesst man dieselbe in Wasser, jedoch das am Boden liegende Aluminiumchlorid nicht mit; das letztere behandelt man vielmehr für sich mit Wasser, da mit demselben aller Schmutz und etwaige Schmieren verbunden sind. In dem Scheidetrichter trennt man das Wasser von dem Benzol-Schwefelkohlenstoff, filtrirt letzteren und destillirt, ohne ihn zuerst mit Chlorcalcium noch zu entwässern. Nach dem Abdestilliren findet sich in dem Kolben das Tetraphenyläthan in festen crystallinischen Krusten. Schon nach einmaligem Umkrystallisiren ist dasselbe fast ganz rein.

1) Ann. Ch. (1874) **172**, 174.

Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man es in schönen weissen Nadeln, welche einen matten Stich in's Bläuliche haben. Dieses Tetraphenyläthan hat einen Schmelzpunkt von 208°; die Krystallbenzolbestimmung ergab folgende Zahlen:

Angewendeter Kohlenwasserstoff 2,0825
Verlust bei 100° 0,4126,

mithin

gefunden	berechnet
19,81 %	18,95 %.

Die Resultate der Elementaranalyse waren folgende: 0,1105 gr angewandte Substanz lieferten 0,3788 CO_2 und 0,0675 g H_2O,

	gefunden	berechnet
C	93,492	93,413
H	6,787	6,587.

Ueber die Krystallmessungen werde ich an einer späteren Stelle sprechen.[1])

---

1) In Kürze möchte ich hier einen Apparat erwähnen, dessen ich mich an Stelle eines Gasometers bei meinen Analysen stets mit Erfolg bedient habe. Bekanntlich versagen die gewöhnlichen Laboratoriumsgasometer mitunter ihren Dienst bei einer Verbrennung, wenn schon zuviel Sauerstoff aus denselben vertrieben ist, weil dann die auf dem Gase lastende Wassersäule nicht mehr hoch genug ist, um den Sauerstoff durch den Trockenapparat etc. hindurchzudrücken.

Um solches zu .vermeiden und der grösseren Bequemlichkeit wegen, wendet man daher sehr häufig auch zwei Flaschen an, welche oberhalb ihres Bodens je noch mit einem Tubus versehen und an dieser Stelle durch einen Gummischlauch mit einander verbunden sind; von diesen beiden Flaschen wird dann in bekannter Weise die eine, tiefer gestellte, mit Sauerstoff, die andere, höher gestellte mit Wasser gefüllt. — Der Apparat, dessen ich mich bediente, war nun ein gewöhnlicher 3—4 Liter Kolben, welcher mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen wurde; durch die Bohrungen des Stopfens gingen Glasröhren in der gezeichneten Weise: die Röhren a und b reichten bis auf den Boden des Ballons, die Röhre c aber nur bis unterhalb des Stopfens; letztere Röhre wurde mit einem Gummischlauch und

Ehe ich bei der Bereitung des Tetraphenyläthans aus Stilbenbromid den Schwefelkohlenstoff als Verdünnungsmittel anwandte, war die Ausbeute an Kohlenwasserstoff, wie gesagt, keineswegs eine gute, es hatten sich immer relativ viele Schmieren gebildet. Die Untersuchung dieser Schmieren wurde nunmehr in Angriff genommen, weil voraussichtlich phenylärmere Kohlenwasserstoffe, wie das noch unbekannte Triphenyläthan, Dibenzyl und unsymmetrisches Diphenyläthan darin vorkommen konnten. Da die Schmieren aber beim Destilliren stark aufschäumten, so wurden sie zunächst ohne Thermometer destillirt. In dem Destillationskolben blieb ein grosser Theil verkohlter Rückstände zurück. Auffallende Erscheinungen beim Destilliren, wie das Auftreten von Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure, traten nicht ein. Nach mehreren Stunden hatten sich in dem Destillate schon einige Krystalle gebildet; nach Verlauf von 24 Stunden hatte sich ein ganzer Krystallkuchen ausgeschieden.

Diese Krystalle hatten im rohen Zustande einen Schmelzpunkt von 85 bis 86°, krystallisirten mit Benzol und verwitterten nach einiger Zeit ganz, ohne indess zu einem Pulver zu zerfallen. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren war der Schmelzpunkt constant 92°. Darauf wurde das Krystallbenzol bestimmt. Die Gesammtmenge 0,351 gr verlor nach mehrstündigem Erhitzen auf 100° 0,0890 gr an Gewicht; es blieb somit ein Rückstand von 0,263 gr an krystallbenzolfreier Verbindung. Aus diesen Zahlen berechnet sich der Gehalt des benzolhaltigen Körpers an Benzol zu 25,356%. Berechnet man nun umgekehrt die letz-

---

Quetschhahn versehen, der mit Wasser gefüllte Ballon mit Sauerstoff gefüllt und die Röhre a oder b mit der Wasserleitung verbunden, während der an c befindliche, mit einem Quetschhahn verschliessbare Gummischlauch zum Trockenapparat führte. Dreht man jetzt den Wasserhahn auf, so wird durch das in den Ballon eintretende Wasser der Sauerstoff comprimirt und bei c ausgetrieben, aber nur in dem Maasse, als es durch die gebräuchliche Regulirung am Trockenapparat möglich gemacht wird. Der nicht entweichende Sauerstoff drückt dabei rückwärts auf das Wasser, welches dann bei a ausgetrieben wird, wenn b mit der Wasserleitung in Verbindung stand.

tere Zahl auf das Moleculargewicht des Benzols, so gelangt man für die benzolfreie Verbindung zu einer annähernden Moleculargrösse, welche auf einen Gehalt an drei Phenylgruppen schliessen lässt. Der Schmelzpunkt von genau 92°, der berechnete wahrscheinliche Gehalt an drei Phenylgruppen und der äussere Habitus der Krystalle führten zu dem Schlusse, dass jene als Nebenprodukt gewonnenen Krystalle Triphenylmethan sein möchten. Es wurde mit jener kleinen Menge keine Elementaranalyse ausgeführt, da dieselbe für krystallographische Untersuchungen aufgehoben werden sollte. Die Identität jenes Körpers mit dem Triphenylmethan ergab sich aber hinreichend sicher durch die Rosanilinprobe. Nur ein paar Krystalle in rauchender Salpetersäure gelöst, dann mit Wasser ausgefällt, wieder in Eisessig gelöst und mit einem Körnchen Chromsäure oxydirt, dann wieder mit Wasser ausgefällt, abermals in Eisessig gelöst, zeigten auf Zusatz einer Spur Zinkstaub sofort die charakteristische Rosanilinfärbung. Die krystallographischen Bestimmungen der bis jetzt noch nicht krystallographisch untersuchten Benzolverbindung hat Herr Dr. Hintze ausgeführt, nach dessen Angaben das Triphenylmethan hexagonal rhomboëdrisch krystallisirt in spitzen Rhomboëdern vom (Normalen) Polkantenwinkel 110° 13′, woraus sich das Axenverhältniss

$$a : c = 1 : 2{,}5565$$

ergiebt.

Es fragt sich, wie können wir uns die Bildung des Triphenylmethans bei jener Aluminiumchloridreaction erklären? Wir haben hier den merkwürdigen Fall, dass ein Aethanderivat in ein Methanderivat übergeht. Man könnte sehr leicht geneigt sein, der obigen Reaction den Vorwurf zu machen, dass die Bildung des Triphenylmethans wohl auf einer Verunreinigung des Ausgangsmaterials, also des Stilbenbromids beruhen könnte. Allein dasselbe Stilbenbromid gab quantitativ Tetraphenyläthan bei Anwendung von Schwefelkohlenstoff als Verdünnungsmittel und zeigte alle Eigenschaften des reinen Stilbenbromids. Ferner fand A. Angelbis, welcher gleichzeitig mit mir mit dem Studium von Aluminiumchloridreactionen beschäftigt war, Tri-

phenylmethan einige Zeit später als Nebenprodukt bei der Behandlung des Tribromäthylens mit Benzol und Chloraluminium. Es ist somit vollständig erwiesen, dass es Bedingungen geben kann, unter welchen bei der Aluminiumchloridreaction auch phenylhaltige Derivate des Methans entstehen, wenn das Ausgangsmaterial der Aethanreihe angehört. Ein Erklärungsversuch der Bildung des Triphenylmethans neben Tetraphenyläthan soll später gemacht werden, nachdem ich die Einwirkung des Chloraluminiums auf Styroldibromid beschrieben habe. Denn mit dem Resultat dieser letzteren Reaction scheint mir die vorerwähnte Triphenylmethanbildung in engstem Zusammenhang zu stehen.[1])

Die weitere Untersuchung der Schmieren auf andere Nebenproducte ergab keine Resultate.

Ueber die Einwirkung des Chloraluminiums auf Stilbenbromid allein ohne Benzol.

Nachdem die glatte Umsetzung des Stilbenbromids durch die Gegenwart von Schwefelkohlenstoff als Verdünnungsmittel so vorzüglich geglückt war, musste die Frage von selbst kommen, ob es nicht möglich sei, das Stilbenbromid selbst ohne Zusatz von Benzol intramolecular so zu condensiren, dass sich Anthracen bilde. Denn da durch Anschütz und Eltzbacher (l. c.) gezeigt worden war, dass symmetrisches Tetrabromäthan sich mit Benzol durch die Gegenwart von Chloraluminium zu Anthracen umsetzt, dass also das Anthracen als echtes Aethanderivat zu betrachten ist, waren die Bedingungen zu einer Anthracenbildung aus dem Stilbenbromid augenscheinlich doch in der Molecularstruktur des letzteren gegeben. Es musste eine solche intramoleculare Abspaltung von Bromwasserstoffsäure noch um so wahrscheinlicher werden, als sich Analogien intramolecularer Condensation zu Anthracenbildungen finden in denjenigen Verbindungen, welche man nach Baeyer Phtalidine nennt, und welche durch Wasserabspaltung aus den sog. Phtalinen, den Derivaten der Triphenylmethancar-

1) pag. 53.

bonsäuren und der letzteren selbst entstehen, deren Beziehungen zum Anthracen doch entschieden ferner liegen als die Beziehung des Stilbenbromids zu demselben:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CHBr \\ \quad | \\ C_6H_5-CHBr \end{array} \quad -2HBr = \quad \begin{array}{l} C_6H_4-CH \\ \quad \times \ | \\ C_6H_4-CH \end{array}$$

Es wurde zu derartigen Versuchen das Stilbenbromid in Schwefelkohlenstoff gelöst und die Lösung in der Kälte und in der Wärme mit Chloraluminium behandelt. Es trat reichliche Entwickelung von Salzsäure beziehentlich Bromwasserstoffsäure ein, aber bei allen Reactionen, welche ich machte, und wobei ich die verschiedensten Bedingungen zur Einwirkung des Chloraluminiums einhielt, gelangte ich nicht zu dem gewünschten Resultat. Es trat Verschmierung der ganzen Menge des angewendeten Stilbenbromids jederzeit ein. Auch als ich statt Schwefelkohlenstoff Petroleumbenzin anwendete, war der Erfolg nur insoweit ein günstiger, als ich nachher einen Theil des angewendeten Stilbenbromids wiedergewinnen konnte.

Einwirkung des Chloraluminiums auf Tolandibromid und Benzol.

Die Einwirkung des Chloraluminiums auf Tolandibromid geschah nur mit einem Benzol, welches vorher mit Schwefelkohlenstoff verdünnt war. Die Mischungsverhältnisse zwischen Schwefelkohlenstoff und Benzol waren genau dieselben, wie sie bei der Einwirkung des Chloraluminiums auf Stilbenbromid angewendet worden waren; ebenso waren die Verhältnisse des Benzol-Schwefelkohlenstoffs und Tolandibromid dieselben wie bei dem Stilbenbromid.

5 gr Tolandibromid wurden in 500 gr Benzol-Schwefelkohlenstoff gelöst und der heissen, aber nicht siedenden Lösung nach und nach 5 gr Aluminiumchlorid zugesetzt; nach 25 Minuten hörte die Entwickelung von Salzsäure beziehentlich Bromwasserstoffsäure auf; es wurden zur Vorsicht abermals 2,5 gr Aluminiumchlorid zugegeben und mit dem Erhitzen auf dem Wasserbade so lange fortgefahren, dass die Reaction im Ganzen eine Stunde gedauert hatte.

Es wurde nun das Reactionsprodukt mit Wasser behandelt, und zwar das klar abgegossene für sich allein und das an den Wänden und am Boden des Kolbens anhaftende ebenfalls für sich. Durch diese Trennung des gelösten und des ungelösten Theiles des Reactionsproduktes gelang es, das Tetraphenyläthan vollständig frei von Schmieren zu erhalten. Die letzteren hafteten ganz an dem ungelösten Theile des Reactionsproduktes, waren sehr unbedeutend und liessen sich auch bei den anderen Versuchen niemals ganz vermeiden. Auch bei anderen Reactionen, welche später noch besprochen werden, habe ich stets mit Erfolg durch besonderes Behandeln des gelösten und des ungelösten Theiles die Schmieren von den gebildeten Kohlenwasserstoffen fern gehalten. Als nun die mit Wasser ausgewaschene und im Scheidetrichter von demselben getrennte Benzol-Schwefelkohlenstofflösung abdestillirt wurde, blieb das Tetraphenyläthan als Krystallkuchen zurück. Derselbe wurde einige Male aus Benzol und zuletzt aus Alkohol umkrystallisirt. Das aus Alkohol krystallisirte Tetraphenyläthan hatte einen Stich ins Gelbliche. Der Schmelzpunkt desselben war 209°. Die Krystallbenzolbestimmung ergab folgendes:

Angewendeter Kohlenwasserstoff 1,1455
Verlust bei 100° 0,2205,

mithin

gefunden	berechnet
19,24%	18,93%.

Die Resultate der Elementaranalyse waren:

0,1225 gr Substanz lieferten 0,4190 gr CO_2 u. 0,0745 gr H_2O,

	gefunden	berechnet
C	93,297	93,413
H	6,756	6,587.

Ueber die Krystallmessungen wird an einer späteren Stelle berichtet[1]).

Die eigenthümliche Entstehung von Tetraphenyläthan aus Tolandibromid und Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium hat, wie bereits vorher erwähnt, ihre Analogie vollkommen in der Bildung von Dibenzyl aus Dibromäthylen

1) pag. 30.

und Benzol mit Chloraluminium. Offenbar geht bei diesen Reactionen das intermediär entstehende ungesättigte Reactionsprodukt Tetraphenyläthylen resp. Stilben unter dem Einfluss der auftretenden Halogenwasserstoffsäuren in die gesättigte Verbindung direkt über. Es ist eine derartige Reduction bisher nur bekannt bei Anwendung der Jodwasserstoffsäure, von welcher Berthelot zuerst gezeigt hat, dass man mit derselben ungesättigte Verbindungen in gesättigte überführen kann. Es hat den Anschein, als ob solche Reductionen bei Aluminiumchloridreactionen sehr leicht vor sich gehen, denn die Bildungen des Dibenzyls aus Tribromäthan und Benzol, sowie aus Styroldibromid und Benzol, worauf ich später[1]) noch zurückkommen werde, lassen sich nur durch die Annahme erklären, dass Salzsäure resp. Bromwasserstoffsäure die Reduction ausführen. Allerdings muss es auffallend sein, dass nur in einem einzigen Falle ein Zwischenprodukt, Brombenzol, aufgefunden worden ist, welches sich mit Reductionserscheinungen in Einklang bringen lässt. Denn man kann nach der Analogie der Jodwasserstoffsäure doch nur annehmen, dass bei der Reduction mit Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure in statu nascendi freies Chlor oder Brom entsteht, welches auf Kosten des Wasserstoffs einer anderen Verbindung Salzsäure resp. Bromwasserstoffsäure und ein Substitutionsprodukt liefert. Allein bei der grossen Verdünnung, in der man arbeitet, bei der Flüchtigkeit von Chlor- resp. Brombenzol ist es leicht begreiflich, dass es nur bei in sehr grossem Maassstabe angestellten Versuchen gelingen kann, das Chlor- resp. Brombenzol aus dem Reactionsprodukt zu isoliren. Ganz abgesehen davon könnte das frei werdende Chlor oder Brom aber auch auf die höher condensirten, während der Reaction erst entstandenen Kohlenwasserstoffe einwirken und zur Bildung der als Schmieren bezeichneten Nebenprodukte beitragen. Dass bei der Einwirkung von Chloraluminium auf Benzol und ungesättigte Halogenverbindungen auch ungesättigte Verbindungen entstehen können, ergiebt sich aus der erwähnten Bildung von Diphenyl-

1) pag. 50.

äthylen aus unsymmetrischen Dibromäthylen und Benzol, welche Reaction zuerst Demole ausgeführt hat und bei der man in Folge der Bildung des Dibenzyls aus symmetrischen Dibromäthylen die Bildung von unsymmetrischem Diphenyläthan hätte erwarten sollen.

Einwirkung des Chloraluminiums auf β-Bromstyroldibromid und Benzol.

Die Methode des Einwirkenlassens von Chloraluminium auf β-Bromstyroldibromid unterscheidet sich von derjenigen aus Stilbenbromid wesentlich durch den Umstand, dass das β-Bromstyroldibromid $C_6H_5 . CBr_2 . CH_2Br$ bedeutend löslicher ist in Benzol und Schwefelkohlenstoff als das Stilbenbromid. Das β-Bromstyrol wurde aus der Dibromhydrozimmtsäure gewonnen durch Kochen derselben mit Wasser und nachheriges Abdestilliren des Bromstyrols mit Wasserdampf; es hatte genau dieselben Eigenschaften, wie sie von Fittig und Binder angegeben werden[1]). Es ist nothwenig, diese Bemerkung vorauszuschicken, weil in der letzten Zeit über die Nomenclatur der beiden isomeren Bromstyrole grosse Unklarheit entstanden ist, in Folge dessen der eine Autor dieses, der andere Autor aber das andere Bromstyrol als β-Verbindung bezeichnet. Ich werde auf diesen Punkt in einem der folgenden Kapitel noch zurückkommen[2]).

4 gr Bromstyroldibromid wurden in einer Mischung von 40 gr Benzol und 10 gr Schwefelkohlenstoff gelöst und der kalten Mischung 4 gr Chloraluminium zugegeben. Es fand reichliche Entwickelung von Salzsäure resp. Bromwasserstoffsäure statt. Nach 12 Stunden wurde auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt und eine halbe Stunde lang darin erhalten. Ohne weiteren Zusatz von Chloraluminium wurde dann in derselben Weise das Gelöste und das Ungelöste im Kolben je für sich mit Wasser behandelt, wie es bei Besprechung der Reaction auf Tolandibromid ausführlich angegeben ist. Nach dem Abdestilliren des Ben-

1) Ann. Ch. (1879) **195**, 142.
2) pag. 36.

zol-Schwefelkohlenstoffs blieb das Tetraphenyläthan als Krystallkuchen zurück. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Benzol und zuletzt aus Alkohol waren die Krystalle schön weiss, wie diejenigen, welche aus dem Stilbenbromid mit Chloraluminium und Benzol unter Zusatz von Schwefelkohlenstoff gewonnen waren. Der Schmelzpunkt des Tetraphenyläthans war bei 209°. Die Krystallbenzolbestimmung ergab folgendes Resultat:

Angewendeter Kohlenstoff	0,5530
Verlust bei 100°	0,1102

mithin

gefunden	berechnet
19,92%	18,93%.

Die Resultate der Elementaranalyse waren:

0,1175 gr Substanz lieferten 0,4025 gr CO_2 und 0,0705 gr HO_2,

	gefunden	berechnet
C	93,415	93,413
H	6,666	6,587

Ueber die Krystallmessungen wird im folgenden Abschnitt berichtet.

Ueber die Identität der einzelnen Tetraphenyläthane, welche nach den verschiedenen Methoden bereitet sind.

Was die Frage nach der Identität der früher bekannten, nach verschiedenen Methoden dargestellten Tetraphenyläthane angeht, so scheinen die betreffenden Autoren geneigt, diese Frage bejahend zu beantworten. Denn wenn auch Staedel aus den Eingangs erwähnten Gründen den Linnemann'schen Kohlenwasserstoff mehr für Tetraphenyläthylen halten will, so giebt er doch auf die bestimmten Behauptungen Zagoumeny's hin zu, dass jener Kohlenwasserstoff Tetraphenyläthan sein könne. Die Uebereinstimmung des Schmelzpunktes, die Fähigkeit, mit Benzol zu krystallisiren, zu verwittern, die verschiedenartige Löslichkeit in Benzol, Alkohol und Aether, welche als Grundlagen für die bisherigen Identitätsnachweise gedient haben, geben indess keineswegs einen positiven Beweis. Denn es kann ja möglich sein, dass sowohl dem symmetrischen wie dem unsym-

metrischen Tetraphenyläthan die genannten Eigenschaften zukommen, zudem noch die Schmelzpunktangaben kleine Differenzen zeigen. Die Fähigkeit des Linnemann'schen Kohlenwasserstoffs mit Benzol zu krystallisiren, reicht schon vollständig aus, um diesen Körper als verschieden vom Tetraphenyläthylen zu erklären. Denn, wie ich mich überzeugt habe, kommt diese Eigenthümlichkeit dem Behr'schen Tetraphenyläthylen nicht zu. Von den physikalischen Eigenschaften ist auf diejenige, welche zu einem Identitätsnachweise am meisten in Betracht gezogen werden muss, bisher noch nirgendwo Rücksicht genommen worden. Nach den bisherigen Erfahrungen ist nämlich nicht anzunehmen, dass zwei isomere Verbindungen in ein und derselben Krystallform krystallisiren; es ist somit vorauszusehen, dass, wenn überhaupt bisher sowohl das symmetrische wie das unsymmetrische Tetraphenyläthan bekannt war, sich diese Verschiedenartigkeit sofort durch die Natur der Krystalle erweisen musste. Zwar war es mir hierbei nicht möglich, die einzelnen Tetraphenyläthane zu beschaffen, allein da die Mehrzahl derselben in die Untersuchungen mit aufgenommen wurde, darf man, da sich die Identität aller dieser herausstellte, auf die Identität dieser mit den übrigen nicht untersuchten doch wohl auch schliessen. Die Bestimmung der Krystallform musste für den vorliegenden Fall aber auch von einem anderen Gesichtspunkte aus noch von Interesse sein. War der Linnemann'sche Kohlenwasserstoff wirklich Tetraphenyläthan, so musste sich dieses ausser im Krystallbenzol auch durch die Form der Krystalle entscheiden lassen. Daher dient die krystallographische Untersuchung des Tetraphenyläthans einerseits als Einleitung des Beweises der Constitution desselben und anderseits als letzter Entscheid über den Linnemann'schen Kohlenwasserstoff.

Die krystallographischen Untersuchungen sind von Herrn Dr. Hintze in Bonn ausgeführt worden und hatte dieser die Güte, mir die folgenden Angaben über die Krystallform von acht auf verschiedene Weise gewonnenen Tetraphenyläthanen zu überlassen. Die Präparate von IV und V hatten durch Vermittelung des Herrn Dr. Anschütz die Herren Professoren Zincke und Staedel die Güte,

mir zum Zweck der Herstellung messbarer Krystalle zur Verfügung zu stellen.

I. Tetraphenyläthan aus Stilbenbromid,
II. „ aus unsymm. Tetrabromäthan,
III. „ aus symm. Tetrabromäthan,[1])
IV. „ aus β-Benzpinakolin,
V. „ aus Benzophenon,
VI. „ aus β-Bromstyroldibromid,
VII. „ aus Tolandibromid,
VIII. „ aus Benzhydrol mit Eisessig, Salzsäure und Zink.
IX. Kohlenwasserstoff von Linnemann.

Das Tetraphenyläthan krystallisirt monosymmetrisch. Die Krystalle sind dünntafelig nach der Symmetrieebene.

Flächen $p = \infty P$
$b = \infty P \infty$
$c = oP$
$o = +P$ (nur einmal beobachtet)[2]).

Die Messungen ergaben folgende Normalenwinkel:

	I.	II.	III.	IV.	V.
p : p =	50° 19′	50° 21′	50° 35′	50° 16′	—
b : p =	64° 51′	64° 49′	64° 43′	62° 52′	65° appr.
c : p =	72° 56′	72° 56′	72° 40′	73° 8′	73° appr.

VI.	VII.	VIII.	IX.
—	50° 42′	50° 30′	51° appr.
64° 35′	—	—	64° appr.
72° 46′	72° 46′	72° 33′	72° 50′ appr.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich die Identität der einzelnen Tetraphenyläthane vollständig. Die Differenzen liegen innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler, da die Messungen wegen der augenblicklichen Verstäubung der Krystalle ausserordentlich schwierig waren. Für den Linnemann'schen Kohlenwasserstoff waren somit auch das-

1) Einmal beobachtet von Eltzbacher und Anschütz.
2) Vergl. Krystallmessungen pag. 32 dieser Arbeit.

selbe Krystallsystem und dieselben Flächen constatirt, wie für die übrigen Tetraphenyläthane.

Es ist leicht, sich den Linnemann'schen Kohlenwasserstoff zu bereiten, da es nicht einmal nothwendig ist, wie auch Linnemann angiebt, von dem Bernsteinsäure-Benzhydroläther auszugehen, sondern es genügt, ein Gemisch von Bernsteinsäure und Benzhydrol zu destilliren. Mischt man etwa 2,5 gr Bernsteinsäure und 2,5 gr Benzhydrol innig im Mörser miteinander und destillirt dann, so geht zunächst Bernsteinsäure über. Später wird das Destillat gelbbraun und besitzt nicht mehr den so reizenden Dampf der Bernsteinsäure. In diesem letzten Theile ist der Kohlenwasserstoff enthalten. Es ist gar nicht einmal nothwendig, die Destillation zu erneuern, was Linnemann empfiehlt. Man saugt das Destillat, welches zum grössten Theile fest geworden ist, auf einen Thonteller ab und kocht dann wiederholt mit Ammoniak aus, um die vorhandene Bernsteinsäure zu entfernen. Zuletzt kocht man mit wenig Alkohol aus, worin die anhaftenden Schmieren löslich sind und krystallisirt aus Benzol um.

Die eigenthümliche Bildung des Tetraphenyläthans durch Destillation von Bernsteinsäure-Benzhydroläthers gegenüber der Bildung von Tetraphenyläthylen durch Destillation von Benzhydrolchlorid[1]) oder des Einwirkungsproduktes von Phosphorpentachlorid[2]) auf Benzhydrol muss auf den ersten Blick vollständig unerklärlich sein. Alle diese drei Reactionen haben das Gemeinschaftliche, dass sich in dem Destillationsgefässe eine nicht unbeträchtliche Menge Kohle vorfindet, und in diesem Umstande ist die Erklärung der Bildung des Tetraphenyläthans aus Bernsteinsäure-Benzhydroläther offenbar gegeben. Diese Reaction ist eine viel tiefer eingreifende, als die einfache Abspaltung von Bernsteinsäure und Bildung von Tetraphenyläthylen besagt. Noch mehr aber wird diese Reaction interessant, wenn man sie auf das Benzhydrolchlorid anwendet, wenn man also, wie Engler und Bethge gethan

1) Engler und Bethge Berl. Ber. (1874) **7**, 1125.
2) l. c. Staedel Ann. Ch. (1878) **194**, 312.

haben, anstatt des Bernsteinsäureäthers den Salzäther des Benzhydrols anwendet. Engler und Bethge sagen in ihrer betreffenden Mittheilung kurz, dass sich bei der Destillation des Benzhydrolchlorids das Behr'sche Tetraphenyläthylen bilde, ohne nähere Angaben der Eigenschaften dieses Kohlenwasserstoffs. In der Hoffnung, auf diese Weise Tetraphenyläthylen zu erhalten, um damit Reductionsversuche anzustellen, gelangte ich zu einem anderen Kohlenwasserstoff, welcher sich ebenso sehr vom Tetraphenyläthylen unterscheidet wie der Linnemann'sche. Die Fähigkeit, mit Benzol zu krystallisiren und der Schmelzpunkt von 207° sagten schon, dass dieser Kohlenwasserstoff Tetraphenyläthan sein könnte. Die krystallographischen Untersuchungen constatirten dieses.

$$p : p = 50^{0}\,26'$$
$$c : p = 72^{0}\,42'$$
$$p : o = 23^{0}\,49'.$$

Die Bildung des Tetraphenyläthans aus dem Bernsteinsäure-Benzhydroläther hat somit ihr Analogon vollkommen in der Bildung des Tetraphenyläthans aus Benzhydrolchlorid. Wie ist es aber mit dem Reactionsprodukte von Phosphorpentachlorid auf Benzhydrol? Ich weiss nicht, woran es liegt, nur ein einziges Mal habe ich eine geringe Menge eines bei 221° schmelzenden Körpers aufgefunden, sonst habe ich bei dieser Reaction niemals einen derartigen Körper erhalten. Da nun Staedel diesen Körper als Tetraphenyläthylen identificirt, so wird vermuthlich die Bildung desselben nicht durch Zersetzung des Benzhydrolchlorids erfolgt sein, sondern das Phosphorpentachlorid dürfte wohl auf andere Weise auf Benzhydrol eingewirkt haben. Man kann z. B. annehmen, dass sich zunächst der Aether des Benzhydrols bildet, gerade wie bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Benzhydrol, und dass dieser dann durch intramoleculare Wasserabspaltung Tetraphenyläthylen liefert, oder was dasselbe heisst, dass sich zwei Molecüle Benzhydrol unter Abspaltung von zwei Molecülen Wasser zu einem Molecül Tetraphenyläthylen condensiren.

Es bleibt nunmehr nur noch das Tetraphenyläthylen zu berücksichtigen, welches Schwarz als Nebenprodukt

bei der Triphenylmethanbereitung aus Chloroform, Benzol und Aluminiumchlorid gewonnen hat. Dasselbe ist ohne Zweifel unreines Anthracen gewesen, worauf Friedel und Crafts neuerdings aufmerksam machten.[1])

Nunmehr muss sich von selbst die Frage aufwerfen, wodurch sich denn eigentlich das Tetraphenyläthylen von dem Tetraphenyläthan unterscheide. Es ist im Vorhergehenden bereits darauf aufmerksam gemacht worden, dass die Fähigkeit, mit Benzol zu krystallisiren, nur dem Tetraphenyläthan zukomme. Will man daher wissen, ob ein über 200° schmelzender, nach einer der obigen Reactionen entstandener Körper Tetraphenyläthan oder Tetraphenyläthylen ist, so krystallisirt man aus Benzol und erhitzt die ausgeschiedenen Krystalle kurze Zeit im Trockenschrank auf 100°. Werden dieselben weiss und undurchsichtig, so ist es Tetraphenyläthan, bleiben dieselben aber klar, so ist es Tetraphenyläthylen. Die aus Benzol herausgenommenen Krystalle des Tetraphenyläthylens halten immer nach dem Abpressen auf Fliesspapier Benzol mechanisch fest. So ergab sich bei Krystallen, welche nur auf Thonteller eben abgepresst waren, ein Benzolgehalt von 11,92%; bei Krystallen, welche zwischen Fliesspapier abgetrocknet waren, war der Benzolgehalt aber nur noch 5,1%. Schon der Schmelzpunkt allein genügt zur Unterscheidung. Geradeso wie der Schmelzpunkt des Tetraphenyläthans verschieden auf 204—210° angegeben wird, so ist vom Grade der Reinheit auch der Schmelzpunkt des Tetraphenyläthylens abhängig. Die niedrigste Zahl, welche ich für Tetraphenyläthylen gefunden habe, war 215°. Niemals hat man bis jetzt den Schmelzpunkt des Tetraphenyläthans höher als 210° gefunden; hat daher ein zu untersuchender Kohlenwasserstoff den Schmelzpunkt von 215°, so liegt auch die Wahrscheinlichkeit vor, dass der betreffende Kohlenwasserstoff Tetraphenyläthylen ist. In Bezug auf die Krystallform giebt Behr an, dass das Tetraphenyläthylen aus Benzol in spiessigen Krystallen anschiesst. Es kann sich dieses wohl nur darauf beziehen, dass die Krystalle unter

1) Ann. chim. phys. (1884) [6] **1**, 494.

sich mitunter eigenthümliche Gruppirungen bilden. Die Art und Weise aber, wie das Tetraphenyläthylen krystallisirt, ist auf den ersten Blick wenig verschieden von derjenigen des Tetraphenyläthans. Das Tetraphenyläthylen ist leichter löslich in Benzol als das Tetraphenyläthan. Es ist mir gelungen, messbare Krystalle des Tetraphenyläthylens aus Benzollösung zu erhalten, über die mir Herr Dr. Hintze Folgendes mittheilt:

„Das Tetraphenyläthylen krystallisirt asymmetrisch.

Axenverhältniss	a : b : c	= 1,1187 : 1 : 1,1000
Winkel der Axen	α	= 91° 27′
	β	= 69° 49′
	γ	= 119° 51′
Winkel der Axenebenen	A	= 79° 38′
	B	= 67° 27′
	C	= 121° 24′ 40″
beobachtete Flächen:	a	= $\infty \bar{P} \infty$
	c	= oP
	p	= ∞',P
	o	= P,
„ Winkel	a : c	= 67° 27′
	a : p	= 63° 13′
	a : o	= 45° 25′
	c : o	= 79° 38′
	c : p	= 78° 50′
	o : p	= 80° 51′,5.

Die Krystalle sind dünntafelig nach der Querfläche.“

Die Constitution des Tetraphenyläthans.

Bereits in der Einleitung ist erwähnt, dass Engler der letzte gewesen ist, welcher über die Constitution des Tetraphenyläthans sich ausgesprochen hat. Engler's Ansicht steht aber entgegen derjenigen von Thoerner und Zincke, indem ersterer auf Grund der Bildung des Tetraphenyläthans aus Benzhydrolchlorid und Natrium dem Kohlenwasserstoff symmetrische, die beiden letzteren aber auf Grund der Bildung aus β-Benzpinakolin unsymmetrische Struktur zuschrieben. Verschaffen wir uns einen all-

gemeinen Ueberblick über das jedesmal angewendete Ausgangsmaterial bei der Bildung von Tetraphenyläthan, so gelangen wir zu dem Schlusse, dass, nach dem weitaus grösseren Theile des Ausgangsmaterials zu urtheilen, das Tetraphenyläthan wahrscheinlich symmetrisch, nach dem kleineren Theile des Ausgangsmaterials zu urtheilen aber unsymmetrisch constituirt ist. Diese beiden Reihen sind:

a) Tetraphenyläthan wahrscheinlich symmetrisch aus
- I. Bernsteinsäure-Benzhydroläther (Linnemann).
- II. Benzhydrol mit Essigsäure, Salzsäure und Zink (Zagoumeny).
- III. Benzhydroläther mit Essigsäure, Salzsäure und Zink (Zagoumeny).
- IV. Benzpinakon mit Jodwasserstoffsäure (Graebe).
- V. Benzophenon mit Zinkstaub (Staedel).
- VI. Benzhydrolchlorid mit Natrium (Engler).
- VII. Dem pinakonartigen Sulfid des Benzophenons (Engler).
- VIII. Stilbenbromid.
- IX. Tolandibromid.
- X. Benzhydrolchlorid durch Destillation (Klein).
- XI. Tetraphenyläthylen.
- XII. β-Bromstyroldibromid.[1])

b) Tetraphenyläthan wahrscheinlich unsymmetrisch aus
- I. β-Benzpinakolin mit Jodwasserstoffsäure (Thoerner und Zincke).
- II. Unsymmetrischem Tetrabromäthan (Eltzbacher).

Die genannten Verbindungen classificiren sich dann wieder in solche, welche durch Condensation unter sich Tetraphenyläthan bilden, bei denen also Methanderivate durch Condensation in Aethanderivate übergehen, und in solche, welche nur durch Variation der Substitution Tetraphenyläthan geben. Zur ersteren Klasse können nur einzelne derjenigen Verbindungen gerechnet werden, welche oben in der Reihe a aufgezählt sind und wozu der Bernsteinsäure-Benzhydroläther, das Benzhydrol, das Benzophenon, das Benzhydrolchlorid und der Benzhydroläther gehören. Zur letzteren

1) Wahrscheinlich symmetrisch vergl. Erlenmeyer. Berl. Ber. (1879) **12**, 1609.

Klasse gehören dann die übrigen, das Benzpinakon, das pinakonartige Sulfid des Benzophenons, Stilbenbromid, Tolandibromid, β-Benzpinakolin, unsymmetrisches Tetrabromäthan und β-Bromstyroldibromid. Betrachten wir diese letzteren Verbindungen aber näher, so ergiebt sich, dass von dem pinakonartigen Sulfid des Benzophenons und dem β-Bromstyroldibromid es noch nicht feststeht, ob diesen Verbindungen diejenigen Strukturformeln zukommen, welche man ihnen giebt. Engler giebt selbst zu, dass man dem pinakonartigen Sulfid des Benzophenons ebenso die Formel $(C_6H_5)_3C \cdot S_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ wie die Formel $(C_6H_5)_2CSH \cdot CSH(C_6H_5)_2$ geben könne, in welchem Falle die Struktur des Tetraphenyläthans zu Gunsten der Unsymmetrie spreche. Was das β-Bromstyroldibromid angeht, so finden sich über die Struktur dieses Bromids abweichende Angaben aus dem Jahre 1879 vor. Friedel und Balsohn,[1]) welche die Beobachtung gemacht haben, dass das als α-Bromstyrol bezeichnete Zersetzungsprodukt des Styroldibromid durch alkoholische Kalilauge oder durch Erhitzen mit Wasser auf 180° Acetophenon in beträchtlicher Menge liefere, geben auf Grund dieser Beobachtungen jenem Bromstyrol die Formel $C_6H_5CBr : CH_2$ und dem durch Zersetzung der Phenylbrommilchsäure entstehenden Bromstyrol, welches auch das Ausgangsmaterial zur Darstellung des angewendeten Bromstyroldibromids ist, die Formel $C_6H_5CH : CHBr$, indem sie sich gleichzeitig auf das Verhalten des Propylenbromids gegen alkoholisches Kali berufen. v. Richter und Barisch[2]) aber geben dem aus Styrolbromid erhaltenen Bromstyrol die Formel $C_6H_5CH : CHBr$ und dem anderen die Formel $C_6H_5CBr : CH_2$, indem sie sich hierbei auf die Beobachtungen berufen, dass die endständigen Halogenatome wie im Allyljodid $CH_2 : CH \cdot CH_2J$ und Chloräthylbenzol $C_6H_5CH_2 \cdot CH_2Cl$ sich leicht eliminiren lassen, während dieses nicht geschieht bei den mittelständigen z. B. Chlorpropylen $CH_3CCl : CH_2$ u. β-Bromäthylbenzol $C_6H_5CHBr \cdot CH_3$. Auf Grund andererer Betrachtungen gelangte Erlenmeyer

1) Bull. soc. chim. (1879) **32**, 613.
2) J. pr. Ch. (1879) **20**, 179.

zu dem Schlusse, dass dem Chlorstyrol, welches Glaser durch Erhitzen der Phenylchlormilchsäure mit Wasser erhalten hatte, die Formel $C_6H_5CH:CCl$ zukomme. In analoger Weise würde dann dem hier β-Bromstyrol genannten Produkte die Formel $C_6H_5CH:CBr$ zuzuschreiben sein, wie Friedel und Balsohn vorgeschlagen haben. In Bezug auf das Stilbenbromid wurde im Jahre 1876 von Forst und Zincke[1]) die Constitutionsfrage aufgeworfen und später[2]) von Zincke zu Gunsten der symmetrischen Struktur beantwortet.

Diejenigen Methoden, wonach man Tetraphenyläthan erhält, welchem man unsymmetrische Struktur zuschreiben könnte, sowie die Methoden der Darstellung jenes Kohlenwasserstoffs aus dem Benzpinakon, Benzhydrol, Benzhydroläther, Stilbenbromid und Tolandibromid haben das Gemeinschaftliche, dass bei ihnen Halogenwasserstoffsäuren angewendet werden oder auftreten. Es konnte in den Halogenwasserstoffsäuren also ein Agens geboten worden sein, welches die Bildung zweier verschiedener Tetraphenyläthane[3]) unmöglich machte. Um die Frage nach der Constitution des Tetraphenyläthans experimentell zu entscheiden, wurde zunächst die Oxydation des Tetraphenyläthans, dann die Reduction des Tetraphenyläthylens und die Synthese unsymmetrischen Tetraphenyläthans nach einer anderen Methode, bei der intramoleculare Atomverschiebung durch den Einfluss von Halogenwasserstoffsäuren ausgeschlossen war, versucht.

A. Die Oxydation des Tetraphenyläthans.

Auf Grund der Strukturformeln des symmetrischen $(C_6H_5)_2CH \cdot CH(C_6H_5)_2$ und des unsymmetrischen $(C_6H_5)_3C \cdot CH_2(C_6H_5)$ Tetraphenyläthans war zu erwarten, das ein

1) Ann. Ch. (1876) **182**, 294.

2) Ann. Ch. (1879) **198**, 191.

3) Ein ähnlicher Fall, wie mit dem Zincke'schen Tetraphenyläthan, liegt vor bei dem Methyläthyldiphenylmethan $(C_6H_5)_2C{<}^{CH_3}_{C_2H_5}$, welches Thoerner und Zincke (B. B. 11, 1990) aus dem Pinakolin $(C_6H_5)_2C(CH_3)CO \cdot CH_3$ mit Jodwasserstoffsäure erhalten haben und welches identisch sein soll mit dem symm. Dimethyldiphenyläthan von Engler und Bethge.

Molecül des ersteren bei der vollständigen Oxydation glatt- auf zwei Molecüle Benzophenon, ein Molecül des letzteren aber nur ein Molecül Benzophenon neben anderen Produkten liefern würde. Bei der unvollständigen Oxydation waren an Zwischenprodukten zu erwarten:

für das symmetrische:

I. der noch unbekannte Tetraphenylalkohol $(C_6H_5)_2COH . CH(C_6H_5)_2$,

II. das Tetraphenyläthylenoxyd $(C_6H_5)_2 . \underset{\underset{O}{\vee}}{C} . C(C_6H_5)_2$,

III. das Tetraphenylglycol $(C_6H_5)_2COH . COH(C_6H_5)_2$;

für das unsymmetrische:

I. das Triphenylacetophenon $(C_6H_5)_3C . CO . C_6H_5$,

II. das Triphenylcarbinol $(C_5H_5)_3COH$.

Die vollständige Oxydation, welche am besten vor sich geht mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure, ergab zwei Molecüle Benzophenon.

0,5 gr Tetraphenyläthan wurden in circa 120 gr Eisessig gelöst und 20 gr concentrirte Schwefelsäure zugegeben. Die siedend heisse Lösung wurde darauf nach und nach mit 3 gr gepulvertem Kaliumbichromat versetzt und noch einige Zeit gekocht. Nachdem das Reactionsprodukt mit Wasser versetzt war, wurde mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen, der Aether abdestilirt und schliesslich in einem Glasschälchen möglichst verdampft. Nachdem dann das Oxydationsprodukt über Nacht im Exsiccator gestanden hatte, wurde gewogen.

Gewicht des Schälchens mit Oxydationsprodukt	13,65 gr
„ „ „ ohne „	13,15 gr
„ „ Oxydationsproduktes	0,50 gr

wofür berechnet

bei symmetrischer Struktur 0,54 gr

„ unsymmetrischer „ 0,27 gr.

0,1780 gr Substanz ergaben 0,5578 CO_2 und 0,0910 H_2O.

Berechnet für:	$C_{13}H_{10}O$	Gefunden
C	85.714	85.465
H	5.494	5.680

Obgleich sich schon hieraus die symmetrische Struktur des Tetraphenyläthans vollkommen ergab, so wurde doch zur unvollständigen Oxydation geschritten, um so das Tetraphenylcarbinol oder eher das Tetraphenylglykol (Benzpinakon) und das Tetraphenyläthylenoxyd (α-Benzpinakolin) zu fassen, und so den Beweis noch zwingender zu führen. Zunächst wurde die Methode befolgt, welche Behr für die Oxydation des Tetraphenyläthylens angewendet hat[1]) und welche auf einen Gramm Kohlenwasserstoff, welcher in Eisessig gelöst ist, die halbe Gewichtsmenge Chromsäure anwenden lässt. Allein das Tetraphenyläthan lässt sich ungemein schwierig unvollständig oxydiren, da offenbar die zunächst gebildeten Oxydationsprodukte viel leichter oxydirt werden zu Benzophenon, als neben ihm noch vorhandenes unangegriffenes Tetraphenyläthan zu dem Zwischenprodukt der Oxydation. Moleculare Mengen Chromsäure werden wohl gänzlich reducirt, aber man erhält dabei den Kohlenwasserstoff grösstentheils fast unverändert wieder. Als später mehr Chromsäure angewendet wurde, war der Erfolg besser, wenn auch immer grosse Quantitäten Kohlenwasserstoff wieder gewonnen wurden. Bei einem Versuche mit 1,5 gr Tetraphenyläthan und 1,5 gr Chromsäure wurde das Auftreten eines Zwischenproduktes beobachtet. Die angegebene Quantität Tetraphenyläthan war in 150 gr Eisessig gelöst gewesen und wurde nach dem Erkalten mit einer kalten Lösung von 1,5 gr Chromsäure in Eisessig versetzt. Nachdem die Mischung eine Nacht gestanden hatte, war unverändertes Tetraphenyläthan auskrystallisirt. Mit diesem wurde dann auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Lösung grün geworden war. Nachdem der Eisessig zum grössten Theile abdestillirt war, wurde mit Wasser versetzt, wodurch alles Unlösliche in Flocken sich ausschied. Der reichlich mit Wasser ausgewaschene Niederschlag wurde aus Alhohol fractionirt krystallisirt und zeigten diese fractionirten Krystallisationen folgende Unterschiede:

a) aus der warmen Lösung krystallisirt: kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 204—205°.

---

1) Berl. Ber. (1872) **5**, 277.

b) aus der nachher erkalteten Lösung krystallisirt: kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 188°.

In dieser zweiten Fraction musste daher die grösste Menge Oxydationsprodukt enthalten sein. Die Krystalle wurden darauf aus Benzol krystallisirt und es zeigte sich die Eigenthümlichkeit, dass die aus Benzol ausgeschiedenen Krystalle, welche anfangs vollkommen dem Tetraphenyläthan ähnlich sahen, während des Trocknens ihre Gestalt änderten. Es hatte den Anschein, als ob sie sich zunächst mit einem feinen wollig aussehenden Ueberzug bedeckten, der sich unter dem Mikroskop in Form sehr zarter Nadeln darstellte; die Quantität dieser Krystallnadeln war eine so geringe, dass sie sich nicht einmal mechanisch von dem unveränderten Tetraphenyläthan trennen liess. Aus mehr als 10 gr Kohlenwasserstoff, welchen ich in kleinen Portionen nach der angegebenen Methode und versuchsweise theils auch in anderen Verhältnissen oxydirt hatte, erhielt ich kaum 0,15 gr eines nicht einmal reinen, aus Alkohol krystallisirten Oxydationsproduktes vom Schmelzpunkt gegen 191°. Die Elementaranalyse konnte voraussichtlich nur approximative Resultate liefern; sie lieferte zudem auch nur für den Wasserstoff ein Resultat, da die Kohlenstoffbestimmung verunglückte.

Gefunden	berechnet
6,41%	6,011% für Benzpinakon,
	5,744% für α-Benzpinakolin,
	6,285% für Tetraphenylcarbinol.

Durch Behandeln jenes bei 191° schmelzenden Oxydationsproduktes mit Acetylchlorid sank der Schmelzpunkt auf 188°. Ein Versuch, die kleine Menge Oxydationsprodukt fractionirt zu krystallisiren, scheiterte, da sich aus der Benzollösung das eine Mal zuerst sehr feine zarte Nadeln ausschieden, auf die sich dann der Kohlenwasserstoff direkt ablagerte; oder es krystallisirte zuerst der Kohlenwasserstoff und dann die Nadeln, oder es krystallisirte alles durcheinander. Auf diese Weise war eine Trennung unmöglich.

B. Die Reduction des Tetraphenyläthylens.

Was zunächst die Darstellung des Tetraphenyläthylens angeht, so ist die Darstellung aus Benzophenonchlorid mit molecularem Silber die bequemste. Da Behr[1]), welcher diese Methode aufgefunden hat, eine ziemlich unklare Vorschrift angiebt, wobei zumal noch ganz unreines Benzophenonchlorid angewendet wird, so will ich in Kürze die Methode angeben, nach welcher ich mir Tetraphenyläthylen bereitet habe. Kekulé und Franchimont[2]) haben nämlich gefunden, dass das Benzophenonchlorid im Vacuum unzersetzt destillirbar ist bei 671 mm Druck und 220°. Vermindert man den Druck noch mehr, so destillirt das Benzophenonchlorid bei 193° und 30 mm Druck. Die Umsetzungsgleichung mit Silber ist:

$$2(C_6H_5)_2CCl_2 + 2Ag_2 = (C_6H_5)_2C : C(C_6H_5)_2$$

was 474 Theilen Benzophenonchlorid und 432 Theilen Silber entspricht.

In einen Fractionskolben bringt man etwa 10 gr Silber, welches man durch Reduction frisch gefällten Chlorsilbers mit Zink erhalten hat, und giebt ebenfalls 10 gr Benzophenonchlorid zu. Es tritt Erwärmung ein und der Inhalt des Kolbens fängt an zu schäumen. Man verstopft nun den Hals des Kolbens mit einem Stopfen, auf welchem ein Chlorcalciumrohr angebracht ist, und den Schnabel des Kolbens mit einem Stück Gummischlauch und einem Glasstopfen. Es wird jetzt der Kolben mit Inhalt im Paraffinbade erhitzt, so dass das letztere niemals über 200° erwärmt ist, und das Erhitzen so lange fortgesetzt, bis auf dem Boden des Kolbens das gebildete Chlorsilber als weisse Masse liegt. Nun nimmt man die Stopfen des Kolbens weg und destillirt auf freier Flamme das Tetraphenyläthylen ab. Dieses krystallisirt man aus Benzol einige Male um und erhält so den Kohlenwasserstoff ganz rein in den oben beschriebenen Krystallen.

---

1) Berl. Ber. (1870) **3**, 752.
2) Berl. Ber. (1872) **5**, 909.

Die Reduction geht am besten nach folgender Methode vor sich.

Man löst das Tetraphenyläthylen in Benzol und setzt dann Alkohol zu, so dass eine klare Lösung eintritt. In kleinen Portionen wird dann soviel Natrium zugegeben, bis fast aller Alkohol in Natriumalkoholat verwandelt ist. Nun erhitzt man den Kolben, in welchem die Reaction vorgenommen worden ist, mehrere Stunden hindurch auf dem Wasserbade. Zuletzt verdünnt man mit viel Benzol und setzt, um das gebildete Alkoholat zu zersetzen, Essigsäure zu. Man schüttelt mit Wasser aus und entwässert die Benzolschicht mit Chlorcalcium. Wenn dann der grösste Theil des Benzols abdestillirt ist, giesst man in ein Becherglas und lässt krystallisiren. Die Ueberführung des Tetraphenyläthylens in Tetraphenyläthan giebt sich sofort schon dadurch zu erkennen, dass die ausgeschiedenen Krystalle an der Luft direkt matt werden.

Die Krystallbenzolbestimmung ergab folgendes Resultat:

Angewendeter Kohlenwasserstoff 0,2250

Verlust bei 100° 0,0450

mithin

gefunden	berechnet
20,0%	18,93%.

Das Resultat der Elementaranlyse war:
0,1015 gr Substanz ergaben 0,3470 gr CO_2 und 0,610 gr H_2O.

	Gefunden	berechnet
C	93,237	93,413
H	6,676	6,587.

Die krystallographischen Untersuchungen ergaben:

$$p : p = 50° 29'$$
$$c : p = 72° 31'.$$

Aus den Mitteln der besten Messungen ergiebt sich für das Tetraphenyläthan überhaupt das Axenverhältniss

$$a : b : c = 0,49894 : 1 : 0,84183$$

und die Axenschiefe $\beta = 70° 46'$.

C. Versuch der Darstellung des unsymmetrischen Tetraphenyläthans.

Ein weiterer Weg, welcher noch übrig blieb, um das unsymmetrische Tetraphenyläthan zu erhalten, war die Anwendung des Natriums auf Triphenylbrommethan $(C_6H_5)_3CBr$ und Benzylchlorid, eine Reaction, welche vollkommen derjenigen entspricht, nach welcher Engler vom Benzhydrolchlorid zum symmetrischen Tetraphenyläthan gelangt war. Das Triphenylbrommethan, aus Triphenylmethan und Brom [1]) bereitet, wurde in möglichst wenig Benzol gelöst und mit Benzylchlorid und einem grossen Ueberschuss Natrium behandelt. Nachdem die Mischung 12 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt war, war noch keine Reaction zwischen Benzylchlorid und Triphenylbrommethan eingetreten, sondern nur die Bildung von Dibenzyl nebst Bildung von Schmieren. Ein grosser Theil Triphenylbrommethan wurde aus diesen Schmieren unverändert wiedergewonnen.

Zweiter Theil.

Ueber die Einwirkung des Chloraluminiums auf andere phenylhaltige Halogenverbindungen des Aethans.

Wenn man sich einen kurzen Ueberblick verschaffen will über alle diejenigen aromatischen Halogenverbindungen, welche man als phenylhaltige Derivate gechlorter oder gebromter Aethane auffassen kann, so wird man dieses in der einfachsten Weise können, wenn man systematisch je nach der Anzahl der in der betreffenden Halogenverbindung auftretenden Phenylgruppen und Bromatome die einzelnen Verbindungen betrachtet, wie sie vom Standpunkte der Strukturtheorie möglich sind. Die folgende Tabelle wird zu einem solchen Ueberblick am besten dienlich sein.

---

1) Koelliker Inaugural-Dissertation. Würzburg 1883.

Anzahl der Bromatome.

Anzahl der Phenylgruppen.	1	2	3	4	5
1	2 Isom.	3 Isom.	3 Isom.	2 Isom.	1 Vrbdg.
2	3 Isom.	4 Isom.	3 Isom.	2 Isom.	
3	3 Isom.	3 Isom.	2 Isom.		
4	2 Isom.	2 Isom.			
5	1 Vrbdg.				

Diese 36 verschiedenen Halogenverbindungen, welche somit je nach der Anzahl der Bromatome und Phenylgruppen möglich sind, gruppiren sich nun in folgender Art:

Anzahl der Bromatome.	
	a) solche mit einer Phenylgruppe.
1	$C_6H_5CH_2 . CH_2Br$, das Chlorid ist das Phenyläthylchlorid, $C_6H_5CHBr . CH_3$, Phenyläthylbromid.
2	$C_6H_5CH_2 . CHBr_2$, $C_6H_5CBr_2 . CH_3$, das Chlorid entsteht aus Acetophenon mit Phosphorpentachlorid, $C_6H_5CHBr . CH_2Br$, Styroldibromid.

Anzahl der Bromatome.	
3	$C_6H_5CH_2 . CBr_3$,
	$C_6H_5CHBr . CHBr_2$,
	$C_6H_5CBr_2 . CH_2Br$.
4	$C_6H_5 . CHBr . CBr_3$,
	$C_6H_5CBr_2 . CHBr_2$, das Chlorid entsteht durch Behandeln von Dichlorstyrol mit Chlor.
5	$C_6H_5CBr_2 . CBr_3$.
	b) solche mit zwei Phenylgruppen
	1) an demselben Kohlenstoffatom.
1	$(C_6H_5)_2CH . CH_2Br$, das Chlorid entsteht aus Dichloräther $C_2H_3Cl_2O . C_2H_5$, Benzol und Schwefelsäure,
	$(C_6H_5)_2CBr . CH_3$.
2	Vergl. den ersten Theil.
3	$(C_6H_5)_2CH . CBr_3$, durch Condensation von Bromal mit Benzol und Schwefelsäure.
	$(C_6H_5)_2CBr . CHBr_2$.
4	$(C_6H_5)_2CBr . CBr_3$.
	2) an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen.
1	$C_6H_5CH_2 . CHBrC_6H$.
2	$C_6H_5CH_2 . CBr_2C_6H_5$,
	$C_6H_5CHBr . CHBrC_6H_5$, Stilbenbromid.
3	$C_6H_5CHBr . CBr_2C_6H_5$, durch Anlagern von Brom an Bromstilben.
4	$C_6H_5CBr_2 . CBr_2C_6H_5$, das Chlorid ist das Tolantetrachlorid.
	c) solche mit drei Phenylgruppen
	1) an demselben Kohlenstoffatom.
1	$(C_6H_5)_3C . CH_2Br$.
2	$(C_6H_5)_3C . CHBr_2$.
3	$(C_6H_5)_3C . CBr_3$.

Anzahl der Bromatome.	
	2) an zwei Kohlenstoffatomen.
1	$(C_6H_5)_2CH . CHBrC_6H_5$.
	$(C_6H_5)_2CBr . CH_2C_6H_5$.
2	$(C_6H_5)_2CH . CBr_2C_6H_5$,
	$(C_6H_5)_2CBr . CHBrC_6H_5$.
3	$(C_6H_5)_2Br . CBr_2C_6H_5$.
	d) solche mit vier Phenylgruppen
	1) es stehen drei an demselben Kohlenstoffatom.
1	$(C_6H_5)_3C . CHBrC_6H_5$.
2	$(C_6H_5)_3C . CBr_2C_6H_5$.
	2) es stehen an jedem Kohlenstoffatom zwei.
1	$(C_6H_5)_2CH . CBr(C_6H_5)_2$.
2	$(C_6H_5)_2CBr . CBr(C_6H_5)_2$.
	e) solche mit fünf Phenylgruppen.
1	$(C_6H_5)_3C . CBr(C_6H)_2$.

Man sieht somit, dass die weitaus grösste Zahl dieser aromatischen Halogenverbindungen noch nicht dargestellt ist. Von den elf bekannten habe ich mit folgenden noch Versuche gemacht:

1) mit dem Phenyläthylidenbromid $C_6H_5CHBr . CH_3$,
2) mit dem Phenyläthylenchlorid $C_6H_5CH_2 . CH_2Cl$,
3) mit dem Styroldibromid $C_6H_5CHBr . CH_2Br$,
4) mit dem Tolantetrachlorid $C_6H_5CCl_2 . CCl_2C_6H_5$.

Die Reactionen des Aluminiumchlorids auf Stilbenbromid und β-Bromstyroldibromid sind in dem ersten Theile dieser Arbeit besprochen worden. In der oben angeführten Reihenfolge werden im Folgenden die Reactionen behandelt werden.

Einwirkung des Chloraluminiums auf Phenyläthylidenbromid und Benzol.

Bei dieser Reaction kommt es wesentlich darauf an, dass das Ausgangsmaterial, das Phenyläthylidenbromid, absolut frei ist von Styroldibromid. Denn aus Gründen, welche sich gelegentlich der Besprechung der Reaction des Styroldibromids von selbst ergaben, könnte man durch eine Verunreinigung des Phenyläthylidenbromids mit Styroldibromid leicht zu Schlüssen geführt werden, welche irrig sind. Da aber über die bei der Darstellung reinen Phenyläthylidenbromids aus Aethylbenzol eintretenden Reactionen keine exacten Angaben vorliegen, so sehe ich mich veranlasst, meine Beobachtungen etwas ausführlicher darzulegen.

a) Darstellung von Phenyläthylidenbromid.

Das Princip dieser Methode ist dasselbe, wie es von Berthelot[1]) und nach ihm von Fittig und Kiesow[2]) angegeben ist. Man leitet eine abgewogene Menge Brom mit Hülfe eines Kohlensäurestromes sehr langsam in Aethylbenzol, welches man nach den Angaben von Radziszewski[3]) in einem Paraffinbade zum Sieden erhitzt hat. Die Temperatur des Paraffinhades lässt man nicht über 150° steigen; trotzdem ist aber nicht zu vermeiden, dass sich eine gewisse Menge Styroldibromid in Folge Bromwasserstoffabspaltung und Bromanlagerung mitbildet. Das Styroldibromid kann man aber nicht, wie Radziszewski angiebt, trennen durch Auskrystallisiren, sondern nur durch fractionirte Destillation. Was die letztere angeht, so haben Thorpe[4]) und Fittig und Kiesow entgegen den Angaben von Berthelot beobachtet, dass sich das Phenyläthylidenbromid unter Bromwasserstoffabspaltung beim Sieden zersetzt. Nach Thorpe lässt sich die Zersetzung des Phenyläthylidenbromids durch Destillation im Vacuum bei

1) Bull. soc. chim. (1868) **10,** 343.
2) Ann. Ch. (1870) **156,** 247.
3) Berl. Ber. (1873) **6,** 493.
4) Zeitschrift f. Ch. (1871) N. F. **7,** 131.

148—152° und 500 mm Druck vollständig vermeiden. Hat man somit alles Brom in das siedende Aethylbenzol eingeleitet, so destillirt man, ohne zuerst das Styroldibromid auskrystallisiren zu lassen, direct im Vaccum das Phenyläthylidenbromid ab, so zwar, dass man nur bis zu 120° bei 17 mm Druck auffängt. In diesem Destillationstheile findet sich alles Phenyläthylidenbromid, und eine dem Styroldibromid äquivalente Menge unveränderten Aethylbenzols. Nach mehrmaligem Destilliren geht dann das ganz reine Phenyläthylidenbromid bei 97° und 17 mm Druck über. Das so gewonnene Phenyläthylidenbromid stellt eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit dar, welche an der Luft leichte Nebel bildet. In dem über 120° siedenden Theile findet sich Styroldibromid. Die Fähigkeit des Styroldibromids, im Vacuum zu destilliren, kann man daher benutzen, um dasselbe in reinem Zustande zu erhalten. Denn das Styroldibromid, wie es sich aus dem rohen Phenyläthylidenbromid ausscheidet, stellt eine schwarze krystallinische Masse dar, welche sich durch Krystallisation schwierig reinigen lässt. Bei 139—141° und 15 mm Druck destillirt das Styroldibromid vollständig unzersetzt über. Man hat daher in der Destillation unter vermindertem Druck ein geignetes Mittel, einerseits ganz reines Phenyläthylidenbromid als Hauptprodukt zu erlangen und andererseits das Nebenprodukt, das Styroldibromid, ganz von den Schmieren zu befreien. An dieser Stelle möchte ich noch anführen, dass über die Eigenschaften des Styroldibromids Radziszewski l. c. angiebt, dass dasselbe sich im trockenen Zustande zersetzt und eine röthliche Färbung annimmt, dass es aber unter Wasser unzersetzt längere Zeit sich aufbewahren lässt. Ich habe gefunden, dass ganz reines Styroldibromid, welches ich durch Behandeln von Styrol mit Brom erhalten hatte, selbst Monate lang an der freien Luft sich aufbewahren lässt, ohne das eine Zersetzung zu beobachten war.

b) Einwirkung des Chloraluminiums.

Der dem Phenyläthylidenbromid zugeschriebenen Strukturformel entsprechend musste das unsymmetrische Diphe-

nyläthan erwartet werden, wie in analoger Weise von Radziszewski aus jenem Bromid mit Benzol und Zinkstaub ebenfalls Diphenyläthan[1]) erhalten worden war. Radziszewski sagt, dass die Condensation mit Leichtigkeit vor sich gehe. Bei der Einwirkung des Chloraluminiums aber auf Phenyläthylidenbromid und Benzol ist der Erfolg nicht so gut. Denn bei den verschiedenen Reactionen, welche ich machte und bei welchen ich theils ohne theils mit Zusatz von Schwefelkohlenstoff arbeitete, habe ich fast gar kein Diphenyläthan erhalten. Das Endprodukt war vielmehr nur Schmiere. Die Einwirkung des Chloraluminiums beginnt schon in der Kälte und es bilden sich zwei Schichten, eine obere hellere und eine untere tiefbraune. Behandelt man das Reactionsprodukt in bekannter Art dann mit Wasser und destillirt das Benzol (mit Schwefelkohlenstoff) ab, so geht beim Fractioniren beim Siedepunkte des Diphenyläthans fast gar nichts über. Auch Aethyldiphenyläthan, welches Radziszewski bei seiner Reaction als Nebenprodukt erhalten hatte, hatte sich nicht mitgebildet.

Einwirkung des Phenyläthylenchlorids auf Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium.

Von dieser Reaction gilt zunächst dasselbe, was bereits von dem Phenyläthylidenbromid gesagt worden ist. Auch hier kommt es darauf an, dass das Phenyläthylenchlorid frei ist von Styrolchlorid. Um das letztere zu entfernen, wendet man daher ebenfalls mit Erfolg die fractionirte Destillation im Vacuum an. Um eine möglichst grosse Menge von Phenyläthylenchlorid zu erhalten und die Bildung von Styrolchlorid möglichst zu vermeiden, erhitzt man das Aethylbenzol ebenfalls im Paraffinbade zum Sieden. Dann destillirt man das rohe Phenyläthylchlorid bis zu 120° bei 17 mm über, fractionirt abermals und erhält dann das ganz reine Phenyläthylenchlorid als eine bei 90—95° und 17 mm Druck übergehende Flüssigkeit, welche dem Phenyläthylidenbromid sehr ähnlich ist. Das Styrol-

1) Berl. Ber. (1874) **7**, 140.

chlorid lässt sich auf dem Paraffinbade bei 180° im Vacuum noch nicht destilliren.

Nach den Untersuchungen von Radziszewski[1]) kommt dem Phenyläthylchlorid die Formel zu $C_6H_5CH_2.CH_2Cl$. Es war daher vorauszusehen, dass sich das symmetrische Diphenyläthan, das Dibenzyl, bilden würde bei der Behandlung des Phenyläthylchlorids mit Benzol und Chloraluminium. In der That ist dieses auch der Fall. Die Einwirkung des Chloraluminiums auf eine Mischung von Phenyläthylenchlorid und Benzol geht mit Leichtigkeit vor sich und die Ausbeute an Dibenzyl ist eine sehr beträchtliche.

10 gr Phenyläthylenchlorid wurden mit 80 gr Benzol und 20 gr Schwefelkohlenstoff vermischt und der kalten Mischung nach und nach 10 gr Aluminiumchlorid zugegeben. Die Entwickelung von Salzsäure tritt sofort ein und ist äusserst lebhaft. Deshalb darf man das Aluminiumchlorid nur nach und nach zusetzen, weil die Mischung sich sonst zu sehr erwärmt. Nach mehreren Stunden ist die Reaction beendigt, man erhitzt kurze Zeit zum Sieden und giesst in Wasser. Nach dem Abdampfen des Benzols und Schwefelkohlenstoffs fractionirt man den Rückstand und erhält auf diese Weise das Dibenzyl schmierenfrei. Aus Alkohol umkrystallisirt hatte das Dibenzyl den Schmelzpunkt 52°.

Die Einwirkung des Chloraluminiums auf Styroldibromid und Benzol.

Den früher bekannten analogen Reactionen entsprechend war anzunehmen, dass das Styroldibromid als Ausgangsmaterial für die Darstellung des einen der beiden denkbaren isomeren Triphenyläthane dienen könne, und zwar desjenigen, bei welchem die drei Phenylgruppen an den beiden Kohlenstoffatomen stehen. Der Verlauf der Reaction bestätigte diese Vermuthung aber nicht.

5 gr Styroldibromid wurden in einer Mischung von 40 gr Benzol und 10 gr Schwefelkohlenstoff gelöst und der

1) l. c.

kalten Lösung 5 gr Chloraluminium zugesetzt. Es fand reichliche Entwickelung von Salzsäure beziehentlich Bromwasserstoffsäure statt. Nach 12 Stunden schien die Reaction beendigt, ohne dass ein Erwärmen nothwendig war. Das Reactionsprodukt wurde dann in der üblichen Weise behandelt. Nach dem Abdestilliren des Benzols und des Schwefelkohlenstoffs blieb eine stark fluorescirende Flüssigkeit zurück, welche nach dem Erkalten vollständig erstarrte. Die Krystalle hatten einen Schmelzpunkt von 51° und charakterisirten sich durch ihre physikalischen Eigenschaften und durch das Resultat der Elementaranalyse als Dibenzyl.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0,1215 gr Subst. ergab 0,4113 gr CO_2 und 0,0810 gr H_2O.

ber. f.: $C_{14}H_{12}$		gef.
C	92,307	92,323
H	7,692	7,407.

Bei dieser Reaction war somit eine theilweise Reduction eingetreten, infolge deren sich statt Triphenyläthan das Diphenyläthan gebildet hatte. Eine derartige Reduction ist aber in zweierlei Weise möglich, nämlich in der Richtung zur Bildung von Dibenzyl durch den Ersatz desjenigen Bromatoms, welches mit der Phenylgruppe an demselben Kohlenstoffatom steht, durch Wasserstoff und in der Richtung zur Bildung von unsymmetrischem Diphenyläthan durch Ersatz des nicht mit der Phenylgruppe an demselben Kohlenstoffatom stehenden Bromatoms durch Wasserstoff. In dieser letzteren Richtung trat die Reduction niemals ein; ebenso gelangte ich niemals zum Triphenyläthan. Mit dieser Beobachtung stimmt eine andere von Angelbis und Anschütz[1]) überein, welche dieselben zu der nämlichen Zeit am Vinyltribromid machten. Auch das Vinyltribromid liefert bei der Behandlung mit Benzol und Chloraluminium kein Triphenyläthan sondern Dibenzyl und unsymmetrisches Diphenyläthan. Es liegt hier ein ganz ähnlicher Fall vor wie bei der Bildung des Diphenylmethans neben Triphenylmethan aus Chloroform und Benzol mit Aluminiumchlorid. Dass eine solche Reduction durch

1) Berl. Ber. (1884) **17**, 168.

die auftretenden Halogenwasserstoffsäuren verursacht wird, ist schon im ersten Theile dieser Arbeit gelegentlich der Einwirkung des Chloraluminiums auf Tolandibromid ausgesprochen worden.

Aus der eigenthümlichen Reduction und der Bildung des Dibenzyls aus Styroldibromid und Benzol mit Chloraluminium geht hervor, dass bei der Einwirkung des letzteren auf Phenyläthylidenbromid und Benzol es wesentlich darauf ankommt, dass das Phenyläthylidenbromid frei ist von Styroldibromid. Im anderen Falle wird man dann auch zum Dibenzyl gelangen, und dieses kann leicht zum Schlusse führen, dass die Bildung des Dibenzyls durch die Reaction des Phenyläthylbromids bedingt werde, zumal da die Bildung des Diphenyläthans eine sehr geringe, die Bildung des Dibenzyls aus Styrolbromid aber eine sehr beträchtliche ist.

Nachdem es ebensowenig geglückt war, aus dem Vinyltribromid das Triphenyläthan zu erhalten wie aus dem Styroldibromid, kann die Frage aufgeworfen werden, ob mit diesen Reductionserscheinungen die Bildung des Triphenylmethans in Einklang zu bringen ist, welches bei der Tetraphenyläthanbereitung aus Stilbenbromid als Nebenprodukt gewonnen worden war. Offenbar geht aus den genannten Reactionen hervor, dass die Existenzfähigkeit des Triphenyläthans bei Gegenwart von Chloraluminium sehr in Frage gestellt ist. Den früheren Betrachtungen über die Reduction mittelst der Halogenwasserstoffsäuren war der Gedanke zu Grunde gelegt, dass ein oder mehrere Atome Chlor oder Brom durch Wasserstoff ersetzt werden, oder mit anderen Worten, dass die Reduction während des Aufbaues der neuen darzustellenden Verbindung eintrete. Friedel und Crafts[1]) haben die Beobachtung gemacht, dass unter dem Einfluss von Chloraluminium alle höher phenylirte Kohlenwasserstoffe in niedriger phenylirte übergehen. Nimmt man nun an, dass das Stilbenbromid theilweise reducirt werde, so würde bei einer solchen Annahme

1) Jahresber. (1882) **26**, 371.

zunächst Triphenyläthan und dann direkt aus Analogie Dibenzyl sich bilden, und die Bildung von Triphenylmethan würde auf diese Weise schwer verständlich sein. Nimmt man aber an, dass fertig gebildetes Tetraphenyläthan in weniger phenylirtes Aethan übergeht, so kann man sich von einer solchen Reduction am besten eine Vorstellung machen, wenn man die intermediäre Bildung einer ungesättigten Verbindung voraussetzt:

$$(C_6H_5)_2CH \,.\, CH(C_6H_5)_2 = (C_6H_5)_2C : CH(C_6H_5) + C_6H_6.$$

Auf diese Weise würde das nächste Reductionsprodukt das Triphenyläthylen sein, welches durch Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff Triphenyläthan bilden könnte. Da aber, wie bereits erwähnt, Angelbis gefunden hat, dass Tribromäthylen mit Benzol und Chloraluminium Triphenylmethan in beträchlicher Menge liefert, so wird auch bei der Reduction von Tetraphenyläthan unter der obigen Annahme Triphenylmethan entstehen. Denn die Bildung des Triphenylmethans aus Tribromäthylen kann ebenso durch Zersetzen intermediär entstehenden Triphenyläthylens veranlasst sein. Diese letztere Anschauung scheint den vorliegenden Fall am besten zu erklären. Die zwei Molecüle Salzsäure resp. Bromwasserstoffsäure, welche zur Bildung von Triphenyläthan aus Triphenyläthylen nothwendig wären, dienen in diesem Falle dazu, das Aethanmolecül zu spalten, in Folge dessen sich unter Mithülfe von Benzol und Chloraluminium Triphenylmethan bildet.

a) $(C_6H_5)_2C : CHC_6H_5 + 2HBr = C_6H_5CHBr_2 + (C_6H_5)_2CH_2.$

b) $C_6H_5CHBr_2 + 2C_6H_6 = (C_6H_5)_3CH + 2HBr.$

Von dem anderen Reactionsprodukte $(C_6H_5)_2CH_2$, Diphenylmethan, muss ich es allerdings dahingestellt sein lassen, ob sich dieses bildet, oder ob es direkt weiter reducirt wird, da es mir nicht gelang, dasselbe aufzufinden. Allein auch wenn Diphenylmethan sich neben dem Triphenylmethan hätte nachweisen lassen, so wäre damit die Herkunft des Diphenylmethans noch nicht bewiesen worden, da sich letzteres bekanntlich auch aus Triphenylmethan durch weitere Einwirkung von Chloraluminium erhalten lässt.

Ueber die Einwirkung des Chloraluminiums auf Tolantetrachlorid und Benzol.

Versuche, das Chloraluminium auf Tolantetrachlorid und Benzol einwirken zu lassen, mussten deshalb von besonderem Interesse sein, weil es nach den Erfahrungen von Anschütz und Eltzbacher am symmetrischen Tetrabromäthan denkbar war, dass sich mit dem Tolantetrachlorid auch ein Anthracenderivat, das noch unbekannte Diphenylanthracen, würde darstellen lassen. Da ich aber die Reaction mit Tolantetrachlorid nur unmittelbar vor Abschluss dieser Arbeit ausgeführt hatte und die diesbezüglichen Versuche noch nicht beendigt sind, so kann ich nur weniges über diese Reaction anführen.

Lässt man Tolantetrachlorid, Benzol und Chloraluminium aufeinander einwirken, so ist die Reaction eine äusserst träge, wenn man sie in der Kälte vor sich gehen lässt. Erwärmt man aber, so entwickelt sich reichlich Salzsäure, aber hauptsächlich wird alles verschmiert, wenigstens geschah es unter denjenigen Bedingungen, welche ich bis jetzt den Reactionen gestellt hatte. Die concentrirteste Lösung, welche ich von Tolantetrachlorid gemacht hatte, war 5 gr Chlorid auf 100 gr Benzol, die verdünnteste 5 gr Chlorid auf 100 gr Benzol und 50 gr Schwefelkohlenstoff. Es bildete sich hierbei in sehr geringer Menge eine Verbindung, welche aus Benzol in feinen weissen Nadeln, die einen matten Stich ins Gelbe hatten, krystallisirt und bei 223° schmilzt. Sowohl durch freiwilliges Auskrystallisiren wie durch Destillation des Reactionsproduktes lässt sich dieser Kohlenwasserstoff erhalten.

Die Elementaranalyse habe ich wegen Mangel an Material nicht ausführen können und behalte ich mir hierüber Ausführliches vor. Ebenso will ich später versuchen, die Lösung noch verdünnter zu machen im Verhältniss 1 : 100, wie ich es bei dem Stilbenbromid gethan habe, weil vielleicht hierdurch die Ausbeute eine grössere werden wird.

Ueber die Anwendung des Schwefelkohlenstoffs als Verdünnungsmittel bei der Chloraluminiumreaction.

Weil die Anwendung des Schwefelkohlenstoffs bei der Bereitung des Tetraphenyläthans aus Stilbenbromid und

Benzol zu fast quantitativen Ausbeuten führte, so musste man natürlich auf den Gedanken kommen, den Schwefelkohlenstoff auch bei solchen Reactionen einmal anzuwenden, welche früher nur allein mit Benzol ausgeführt wurden. Da ich Triphenylmethan bereiten wollte, so fand ich, dass zwar durch Schwefelkohlenstoff die Schmierenbildung nicht vermieden wird, wohl aber dass die Ausbeute an Triphenylmethan neben nur wenig Diphenylmethan wesentlich erhöht wird. Die zahlreichen Recepte, welche zur Darstellung von Triphenylmethan empfohlen werden, stimmen darin überein, dass jedesmal mit sehr grossen Mengen Chloroform gearbeitet wird. In dem Reactionsprodukte findet sich dann jedesmal auch eine grosse Menge Diphenylmethan vor, welches nach Friedel und Crafts wahrscheinlich nicht anders entstanden sein kann, als durch Zersetzen bereits fertiggebildeten Triphenylmethans. Es kann daher offenbar nicht vortheilhaft sein, sehr viel Chloroform auf einmal anzuwenden, da mit der Quantität des Chloroforms auch die Quantität des Chloraluminiums vermehrt wird. Es muss vielmehr im Gegentheil zweckmässiger sein, mit wenig Chloroform und grosser Verdünnung zu operiren. Denn von der Bildung des Diphenylmethans durch Zersetzen des Triphenylmethans kann man sich eine Vorstellung machen, wenn man annimmt, dass in einer concentrirten Lösung schliesslich ein Gleichgewichtszustand eintritt, wo das Aluminiumchlorid sowohl triphenylmethanbildend wie triphenylmethanzersetzend wirkt. Herr Dr. Koelliker, welcher in seiner Inauguraldissertation: „Ueber die Einwirkung von Triphenylbrommethan auf Natriumacetessigäther“ die verschiedenen Recepte zur Triphenylmethanbereitung anführt, empfielt als beste Vorschrift 400 gr Chloroform, 1400 gr Benzol und 500 gr Aluminiumchlorid anzuwenden, wodurch er 125 gr Triphenylmethan erhielt. Bei Anwendung von Schwefelkohlenstoff habe ich gefunden, dass 50 gr Chloroform 29 — 31 gr Triphenylmethan liefern, wenn man jene Menge Chloroform mit 200 gr Benzol und 100 gr Schwefelkohlenstoff verdünnt und ebenfalls nach und nach 50 gr Chloraluminium zusetzt. Die Salzsäureentwickelung ist auch hierbei eine äusserst lebhafte. Erwärmen

ist nicht nothwendig, im Gegentheil ist es vortheilhaft, den Entwickelungskolben ab und zu mit kaltem Wasser zu kühlen, um die Reaction zu mässigen. Es ist sehr leicht möglich, dass man durch noch grössere Verdünnung die Ausbeute an Triphenylmethan noch steigern kann.

Die genannten Beispiele zeigen genügend, dass man in vielen Fällen bei Aluminiumchloridreactionen mit grossem Vortheil den Schwefelkohlenstoff als Verdünnungsmittel anwenden kann. In welchen Fällen und in welchem Verhältnisse man dieses thut, darüber lässt sich keine Regel aufstellen.

Die im Vorstehenden mitgetheilten Untersuchungen haben folgende Resultate geliefert:

1. Tetraphenyläthan lässt sich mittelst der Chloraluminiumreaction darstellen aus Benzol und
   Stilbenbromid,
   Tolandibromid,
   β-Bromstyroldibromid.
2. Der Schwefelkohlenstoff leistet als Verdünnungsmittel bei der Chloraluminiumreaction häufig vorzügliche Dienste.
3. Sowohl der Bernsteinsäure- wie der Salzäther des Benzhydrols liefern bei der trocknen Destillation Tetraphenyläthan, oder mit anderen Worten: sowohl der Linnemann'sche Kohlenwasserstoff wie der Kohlenwasserstoff von Engler und Bethge ist kein Tetraphenyläthylen.
4. Die bis jetzt bekannten Tetraphenyläthane sind unter sich identisch.
5. Auf Grund der Oxydationserscheinungen und auf Grund der Bildung des Tetraphenyläthans aus Tetraphenyläthylen kommt dem Tetraphenyläthan symmetrische Struktur zu.
6. Das Phenyläthylenchlorid liefert beim Behandeln mit Benzol und Chloraluminium Dibenzyl.
7. Phenyläthylenchlorid und Styroldibromid lassen sich im Vacuum unzersetzt destilliren.
8. Styroldibromid liefert beim Behandeln mit Benzol und Chloraluminium Dibenzyl.